

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Química

*Tesis*

*“Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  con el ligante derivado de 2,6-diformil-4-metilfenol y 2-(difenilfosfino)etilamina”.*

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

Presenta Manuel Alberto Cabra Gómez



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: Prof. Marta Rodríguez Pérez

Vocal: Prof. Mercedes Meijueiro Morosini

Secretario: Prof. Armando Marín Becerra

1er Suplente: Prof. Martha Elena Sosa Torres

2° Suplente: Prof. Pandiyan Thangarasu

Laboratorio 100 posgrado, edificio B, Facultad de Química Ciudad Universitaria,  
U. N .A .M.

Asesor Dr. Armando Marín Becerra

Sustentante Manuel Alberto Cabra Gómez

### Agradecimientos:

- A mis padres Hermilo Cabra y Sara Gómez y a mi hermano H. Arturo Cabra; no puedo expresar todos mis sentimientos con solo estas palabras.
- A Armando Marín B. gracias por emprender este grato y productivo proyecto profesional y personal, por tu tiempo, dedicación, alegría, paciencia, apoyo y amistad.
- Aquellos que se adelantaron, sin llegar a ver este proyecto concluido: Maria de la Luz Ybarra, Augusto Cabra y Berta Vázquez.
- Aquellos que dejaron una marca indeleble en mí para poder seguir este camino: Isabel Monteón, Miguel Nájera, Mauro Bautista, Jesús Gracia, Lena Ruiz, Silvia Castillo, Laura Gasque, Jaime Vera, Juan García O., Víctor Stern, Israel Alfaro, Andrés Gallardo, Jaime Vidal, Omar Pérez, Josué Cardosa, Iván Reyes, Adriana López T., Jorge Rivera, Emilio Meirán, Daniel Cerda, Carolina Juárez, José Ramón Romero, Jorge René Castillo, Maud Pfister, Violeta Richaud, Maggie Vera, Mario Balderas.
- A mi familia aunque no estamos juntos, nunca nos hemos separado en mi corazón mi familia Cabra (Yula, Pepe, Tata, Ame) Gómez (Maye G., Maye, Susy, Beto, Javo, Arturo, Héctor) sin olvidar cada ramificación que conforman este árbol familiar (primos y sobrinos).
- A todos mis amigos: Dayana Mariana V. , Ili, Lalo, Yesid, Wilbert, Cartoon, Anastasia, Alex, Alexio, Tocayo, Hanne, Cike, Lupis, Raúl, Mabel, Mon, Montse Ubeda, Mafer, Marleneé, Oso, Bit, Guillermo Elvira, Lau, Julia, Diana, Adita, Paco, Fabián, Javito y Santiago Viniegra, José Manuel, Christian, Carlos Güido y Vicky, Merethe, Wewe, Maria José, Felipe, Romi, Perk y Denise, Iris,
- Al Football americano de la U.N.A.M. por tantos amigos y buenos momentos.
- A todos los que trabajan en la U.S.A.I. Dr. Moreno, Gina, Marcos, Luis, Nallely, Rosi, por el trabajo siempre profesional y humano.
- A mis maestros.
- A Noruega...

## Índice de Contenido:

1. Objetivos y planteamiento del problema.	4
2. Introducción.	5
3. Antecedentes.	7
3.1 Bases de Schiff.	7
3.2 Sistemas politópicos.	10
3.3 Clasificación de ligantes binucleantes	12
3.4 Complejos binucleantes con ligantes acíclicos simétricos “End Off”	13
3.5 Complejos “Side Off”	15
3.6 Complejos “End Off” derivados del 2,6-diformil-4-metilfenol	16
3.7 De complejos “End Off” a complejos macrocíclicos	18
4. Desarrollo experimental	20
4.1 Síntesis de materias primas	20
4.2 Síntesis del ligante	23
4.3 Síntesis de los compuestos de coordinación	23
4.3.1 Síntesis del complejo de $Zn^{2+}$	23
4.3.2 Síntesis del complejo de $Ni^{2+}$	25
4.3.3 Síntesis del complejo de $Fe^{3+}$	26
4.3.4 Síntesis del complejo de $Cu^{2+}$	27
4.3.5 Síntesis del complejo de $Co^{2+}$	28
5. Resultados y Discusión	30
5.1 Caracterización de las materias primas.	30
5.2 Caracterización del Ligante	51
5.3 Caracterización de los complejos de coordinación	55
5.3.1 Complejos con $Zn^{2+}$	55
5.3.2 Complejos con $Ni^{2+}$	68
5.3.3 Complejos con $Fe^{3+}$	79
5.3.4 Complejos con $Cu^{2+}$	83
5.3.5 Complejos con $Co^{2+}$	88
5.4 Discusión general.	93
6. Conclusiones	94
7. Bibliografía	96
8. Apéndice	107
9. Acrónimos y abreviaturas:	108
10. Índice de Figuras	109

## 1. Objetivos

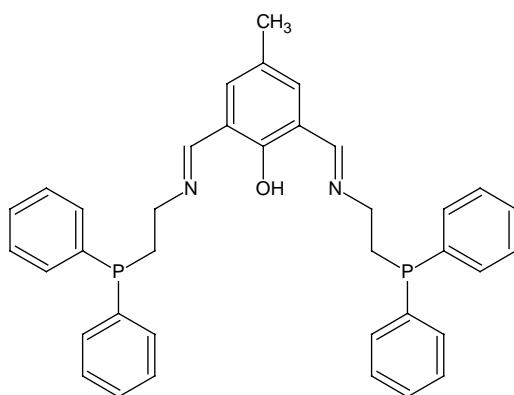
El objetivo del presente trabajo es el estudio de las bases de Schiff potencialmente binucleantes de tipo “End Off” donde los átomos donadores son N, O, P, y los metales  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Co^{2+}$ .

Síntesis de un ligante potencialmente binucleante compartimentado (Fig. 1) derivado de 2,6-diformil-4-metilfenol con 2-(difenilfosfino)etilamina.

Caracterización del ligante potencialmente binucleante compartimentado

Síntesis de los compuestos de coordinación con el ligante antes preparado con los siguientes iones metálicos;  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ .

Caracterización de los compuestos de coordinación.



**Fig. 1 Ligante potencialmente binucleante derivado del 2,6-diformil-4-metilfenol y 2-(difenilfosfino)etilamina: (2-{-bis[2-(difenilfosfino)etil]imino}metil)-4-metilfenol)**

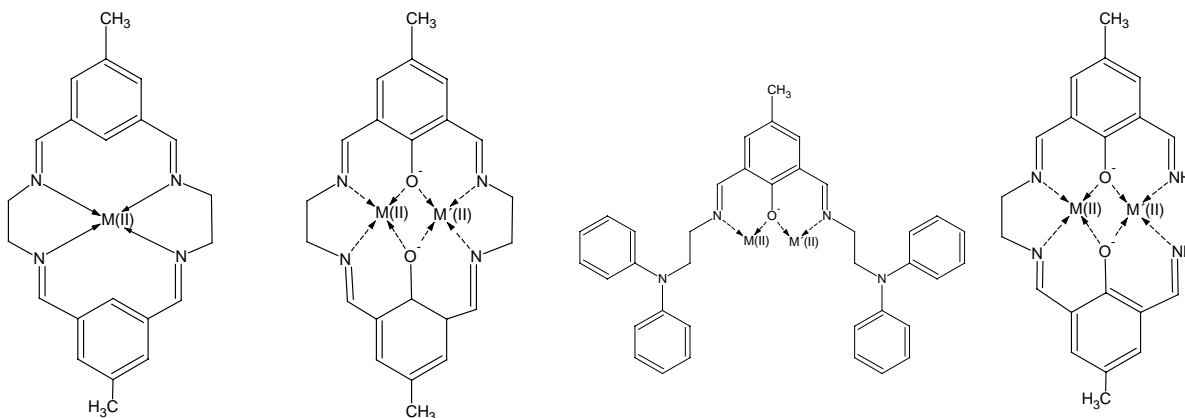
### *Planteamiento del problema:*

En la actualidad se tiene un gran número de compuestos potencialmente binucleantes de muy diversos tipos ya sea macrocíclicos, acíclicos “End Off” o “Side Off”, entre otros, especialmente se han estudiado aquellos sistemas donde los grupos de átomos donadores son N, O y S, pero no se ha explorado aún los donadores binucleantes donde al menos uno de los átomos donadores sea P a excepción de un caso, donde los brazos pendientes son muy pequeños<sup>21</sup>.

Dado que el átomo de P tiene carácter de base blanda favorecen la complejación con metales de la 2ª y 3ª serie de transición como Os(I), Ir(II), Pd(II), Pt(II), Ru(II) los cuales son ácidos blandos y así obtener más información acerca de la química de éstos iones metálicos, pero dado que estos sistemas no han sido estudiados es necesario primero conocerlo con metales de la 1ª serie de transición.

## 2. Introducción.

En la química de coordinación los complejos acíclicos y macrocíclicos juegan un papel importante<sup>1</sup>, debido a su versatilidad ya sea como modelos de sistemas biológicos<sup>7-10</sup>, catalizadores, secuestrantes de iones, colorantes, etc. Fig. 2. Dentro de este tipo de compuestos hay algunos que pueden ser potencialmente polinucleantes debido a sus propiedades ya que las hacen buenos candidatos tanto a participar dentro de procesos de reconocimiento molecular así como imitar los sitios activos de ciertas enzimas.<sup>2</sup>



**Figura 2** Ligantes Compartimentados, Bicompartimentados, “End Off”, “Side Off”<sup>3,4</sup>

Estos sistemas se clasifican de acuerdo a los centros metálicos que se coordinan dentro de su cavidad, y estos pueden ser bi, tri o polinucleantes.

De estos sistemas, los ligantes binucleantes se tratarán en el presente trabajo, los cuales se clasifican en tres tipos:

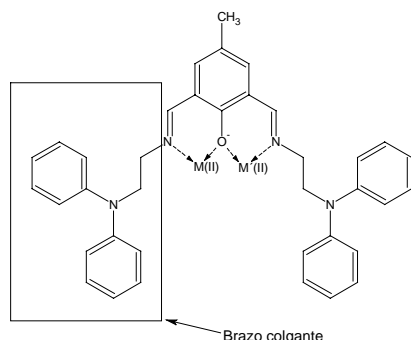
- a) Aquellos en los que el ligante presenta dos cavidades distintas pero ambos huecos están unidos por grupos puente pequeños.
- b) Aquellos en los que las cavidades están distantes.
- c) Aquellos en los que los iones metálicos están alojados en la misma cavidad.

En estos últimos, si la cavidad es lo suficientemente pequeña, puede favorecer la interacción entre los iones metálicos alojados en ella. A los ligantes macrocíclicos binucleantes que presentan uno o más átomos puente entre los iones metálicos alojados en la cavidad, se les conoce genéricamente como ligantes compartimentados.<sup>5</sup>

En la mayoría de los ejemplos reportados en la literatura, los átomos donadores del ligante son nitrogenados, provenientes de aminas alifáticas o aromáticas, sin embargo, la química de sistemas donadores más blandos aún no ha sido explorada<sup>1</sup>, por lo que elaborar sistemas que contengan fósforo o azufre como átomos donadores es de interés ya que permitiría favorecer la coordinación de iones metálicos de la segunda y tercera serie de transición.

Los ligantes acíclicos se subdividen en ligantes \* “End Off” o \* “Side Off” dependiendo del lugar en el cual queden los sistemas abiertos ya sea de forma lateral o por uno de los extremos. Los ligantes de tipo “End Off” tienen la gran ventaja de poderse sintetizar en un solo paso sin tener que recurrir a las síntesis por hormado, siendo lo suficientemente flexibles para poder alojar en sus sitios de coordinación a los dos núcleos metálicos

\* Ver acrónimos y abreviaturas



**Fig. 3 Brazo colgante**

Los ligantes binucleantes “End Off” presentan brazos colgantes (Fig. 3), los cuales dan mayor diversidad a la química de coordinación de estos sistemas, con respecto a los que no los contienen, debido a los grupos funcionales y átomos donadores de los brazos colgantes, así como de la longitud de la cadena.

Los sistemas a estudiar en el presente trabajo son las bases de Schiff potencialmente binucleantes de tipo end off donde los átomos donadores son N, O, P, y los metales elegidos son  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Co^{2+}$ .

Se han utilizado este tipo de bases de Schiff diversamente gracias a la variedad de métodos de síntesis,<sup>6</sup> que permiten la obtención de diversos productos que se han empleado para modelar algunos sistemas biológicos, tales como la oxidasa multicobre azul, ceruloplasmina y los sitios de enlace de la hemocianina y tirosinasa<sup>7-10</sup>. Pueden ser funcionalizados dependiendo de los fines del estudio de esos compuestos,<sup>11</sup> como llevar a cabo complejaciones reductivas,<sup>12</sup> estabilizar complejos inusuales tales como hélices<sup>13</sup>, y si son unidos a un soporte adecuado se obtiene catalizadores modificados o superficies modificadas con ensamblajes moleculares específicos.

Por otro lado, los compuestos de tipo “End Off” son muy versátiles debido a que se ha observado que pueden estabilizar diferentes tipos de geometrías, dependiendo de las condiciones de reacción (la relación de ligante – ión metálico, temperatura, átomos donadores, disolvente, etc.)<sup>14</sup>

Los compuestos de coordinación de tipo “End Off” con átomos donadores por N y O, así como N, O, y S han sido caracterizados con metales de la primera serie de transición. Se propone el estudio de los compuestos de coordinación con ligantes donadores por N, O y P para ampliar los conocimientos en éstos sistemas, ya que permitirán a futuro reunir los conocimientos necesarios para preparar los compuestos con metales de la 2ª y 3ª serie de transición tales como Ru(II), Pd(II), Ir(I), Pt(II), ya que se pretende preparar esta serie de compuestos.



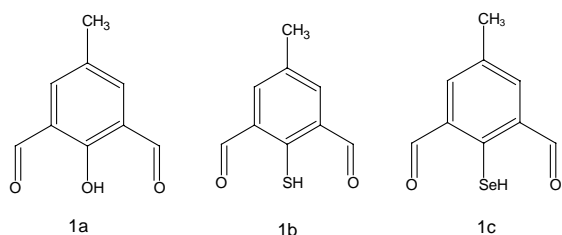
### 3. Antecedentes:

En esta sección se describirán los avances que se han tenido principalmente en los compuestos derivados de ligantes acíclicos de tipo “End Off”, clasificándolos por precursores o por el tipo de condensación entre otras.

#### 3.1 Bases de Schiff:

Las bases de Schiff son los productos resultantes entre la condensación de un grupo carboxilo con una amina primaria, dando lugar a una imina.

Una manera de clasificar las reacciones de bases de Schiff es según la estequiometría utilizada entre los precursores formilo y aminas primarias, por ejemplo las macrocíclicas [1+1], [2+2], [3+3] o bien las acíclicas [1+1], [1+2], [2+1] o [3+1].<sup>11</sup>

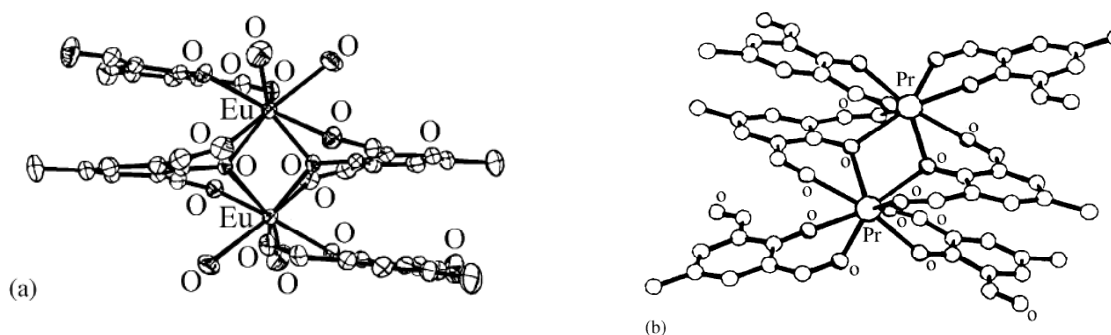


**Fig. 4** Precursores formilo<sup>13,15</sup>

Actualmente se desarrolla investigación con compuestos ya sea con  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$  o  $-\text{SeH}$  en posición orto a los grupos formilo, como se muestra en la Fig. 4. Los compuestos de  $-\text{SH}$  y  $-\text{SeH}$ <sup>13,15</sup> con metales lantánidos se han logrado sintetizar favorablemente debido a que son grupos más blandos. Esta modificación se hace con el fin de incrementar la fuerza del campo del ligante del sistema quelante, debido al potencial de retrodonación  $\pi$  y a la disminuida habilidad de donador  $\sigma$  comparando  $-\text{RS}^-$  con  $-\text{RO}^-$ .

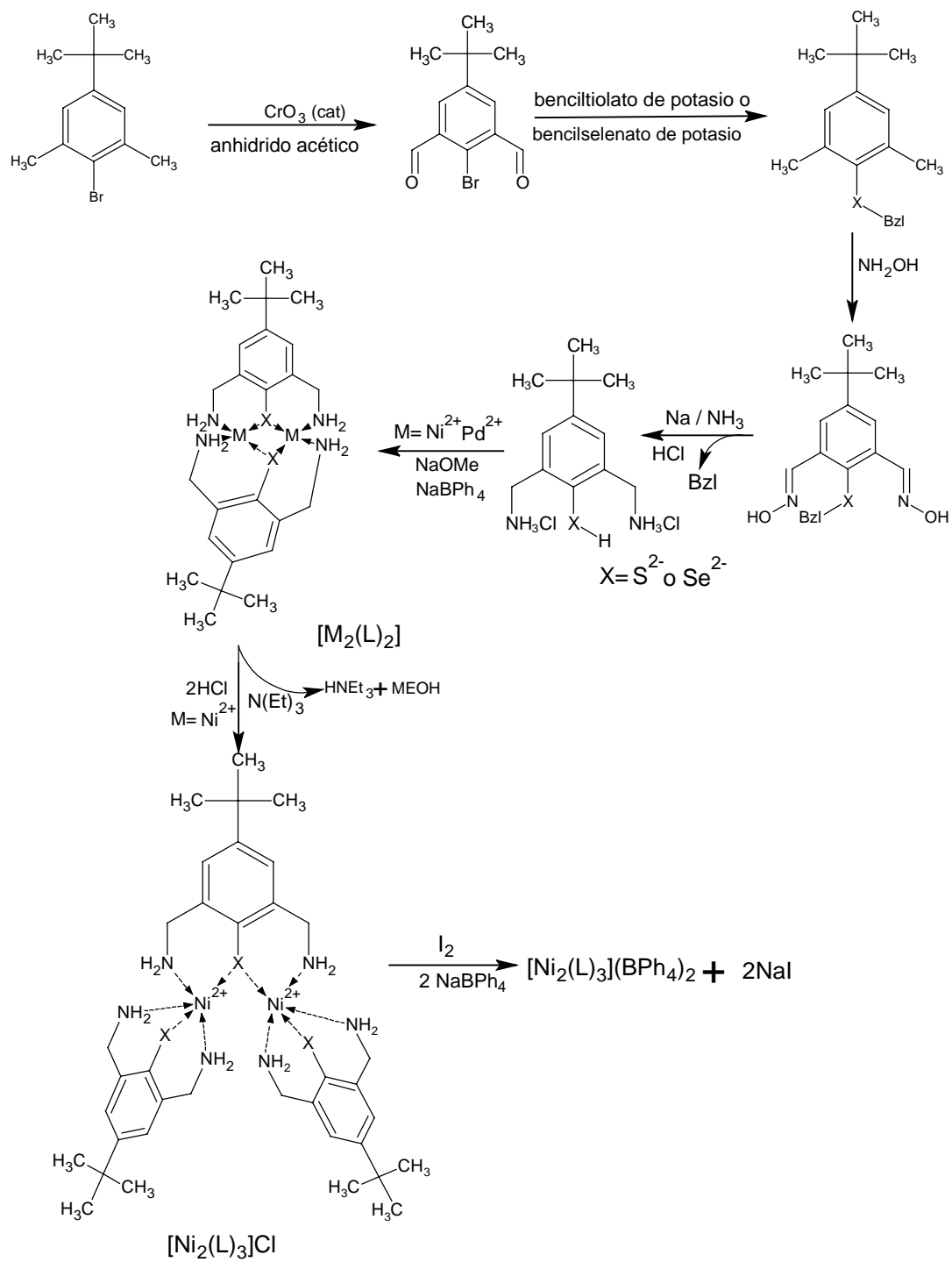
Para lograr esta modificación es crucial controlar las condiciones de la reacción de las bases de Schiff, esto con el fin prevenir la formación de productos no deseados, tales como productos de oxidación, polímeros, productos hemicondensados, etc.

Al variar la naturaleza del ion metálico es factible obtener diferentes productos, como en el caso de iones metálicos como  $\text{Ni}^{2+}$ , y  $\text{Cu}^{2+}$  forman productos del tipo  $\text{M}_2(\text{L})_2\text{X}_2$  donde  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{L} = 1\text{a}$  y  $1\text{b}$ ; más al reaccionar con otros metales como los lantánidos (III) producen complejos del tipo  $[\text{Ln}_2(\mu-1\text{a})_2(1\text{a})_2(\text{H}_2\text{O}_2)_4](\text{ClO}_4)_2$  y  $[\text{Ln}_2(\mu-1\text{a})_2(1\text{a})_4]$  (Fig. 5).<sup>16</sup>

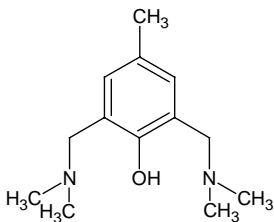


**Fig. 5.** Representación ORTEP de la estructura de:  $[\text{Eu}_2(\mu-1\text{a})_2(1\text{a})_2(\text{H}_2\text{O}_2)_4]^{2+}$  y de  $[\text{Pr}_2(\mu-1\text{a})_2(1\text{a})_4]$ <sup>16</sup>

Por medio de diferentes rutas sintéticas se han preparado compuestos con el puente intramolecular  $-\text{SH}$  (Fig. 6)<sup>17,18</sup> obteniendo compuestos binucleares de  $\text{Ni}^{2+}$  con dos y hasta con tres ligantes.



**Fig. 6 Ruta sintética de obtención de compuestos binucleares de Ni<sup>2+</sup>.**<sup>17,18</sup>

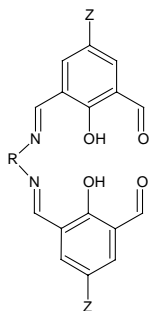


**Fig. 7 Ligante 1** <sup>13</sup>

Con el ligante L = 1 (Fig. 7) se han obtenido diversos compuestos, entre ellos con  $\text{Cu}^{2+}$  se ha aislado un compuesto mononuclear, pero si éste se hace reaccionar con una sal de un lantánido se obtiene un compuesto poli heteronuclear, dependiendo del lantánido utilizado.<sup>13</sup>

Uno de los parámetros que se puede modificar es el puente intramolecular<sup>19</sup>, como es el caso de -OH del cresol por el -SH del tiocresol donde se obtienen compuestos de coordinación con diferente arreglo, con cambios pequeños como éste donde varía la complejación notablemente<sup>20</sup>

Otro compuesto notable es el que sustituye los grupos amino de los brazos colgantes por fosfino coordinado con metales  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Ir}^{2+}$  con muy bajos rendimientos, pero el compuesto resultante es muy estable al aire y a temperatura ambiente.<sup>21</sup>

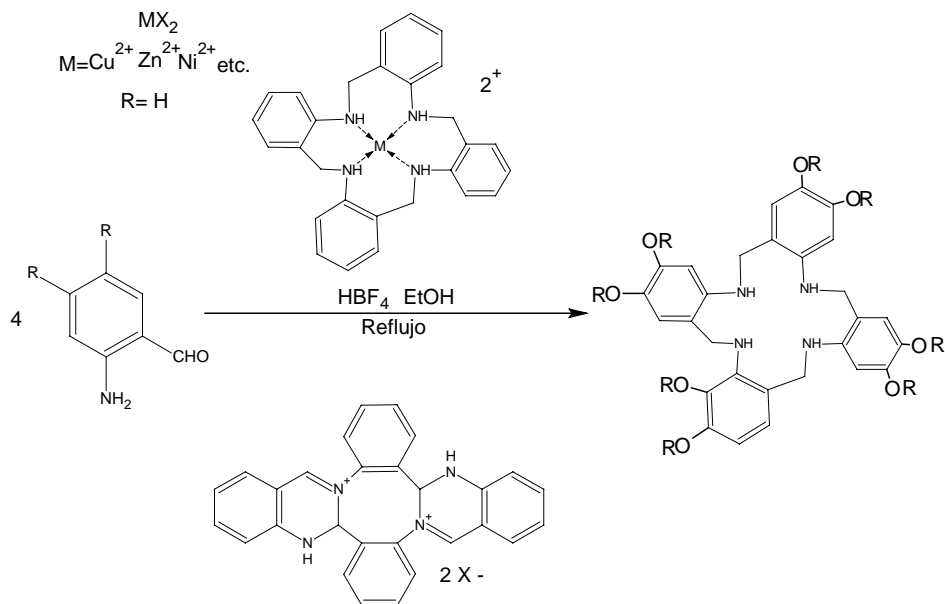


**Fig. 8 Ligante 2** <sup>22</sup>

Los compuestos “Side Off” de tipo [2+1] son aquellos en las cuales se condensan 2 unidades de “cabeza” carboxilo y una diamina la cual queda en posición lateral uniendo a las 2 unidades de cabeza. (Fig. 8). Es posible observar que una variante importante es el tamaño de las cadenas laterales lo cual le confiere flexibilidad al ligante.<sup>22,23</sup>

La conformación espacial, así como el tamaño de la caja (donde se aloja el centro metálico) permiten estabilizar estados de oxidación inusuales de los centros metálicos, encapsulándolos y restándole labilidad a éstas especies.<sup>24</sup>

Los iones formadores tienen una gran influencia en la síntesis de éstos compuestos, debido a que ellos favorecen mejores rendimientos, forzando la obtención de productos prácticamente únicos y a su vez simplifican la reacción reduciendo la cantidad de pasos que se requieren para la obtención de estos productos.



**Fig. 9 Ruta sintética por el método de hormado.** <sup>25</sup>

Para ilustrar la influencia que tiene el ión hormador (Fig. 9) se menciona sólo uno<sup>25</sup> entre muchos ejemplos que nos permite observar la importancia del ion metálico.

Otra variable es la transmetalación, la cual se refiere al intercambio de un ión metálico por otro, al hacer esta modificación se varía la conformación espacial así como las propiedades fisicoquímicas del complejo de coordinación.

Los metales de la 1ª serie de transición coordinados con bases de Schiff son lábiles, y por la misma razón el ión hormador puede ser intercambiado en la mayoría de los casos por otros iones metálicos presentes en solución también se pueden realizar por medio de reacciones de tipo ácido base se puede extraer el ion metálico del complejo<sup>26</sup> obteniendo al ligante libre

Una de las aplicaciones de este tipo de síntesis es la síntesis de complejos, por simple intercambio de iones, los cuales no son viables por la reacción de templado, permitiéndonos modificar la esfera de coordinación ya sea expandiendo o contrayéndola con reacciones de transmetalación, según sea el caso, como consecuencia del tamaño del ion coordinado.

### 3.2 Sistemas politópicos.

Los sistemas politópicos se refieren a sistemas que se conforman por más de un tipo de funcionalidad en el mismo ligante como la presencia de iminas combinada con otras funcionalidades como pueden ser calixarenos, éteres corona, fosfinas, etc.<sup>27-30</sup>

Agregar funcionalidades específicas a las bases de Schiff ya sean macrocíclicas o acíclicas son útiles en el campo del reconocimiento de iones metálicos específicos, así como de transporte y separación de éstos. Como uno de estos ejemplos se encuentra a los ligantes 3 y 4 (Fig. 10), que se han utilizado exitosamente para el reconocimiento de iones lantánidos (III)<sup>26,29</sup>

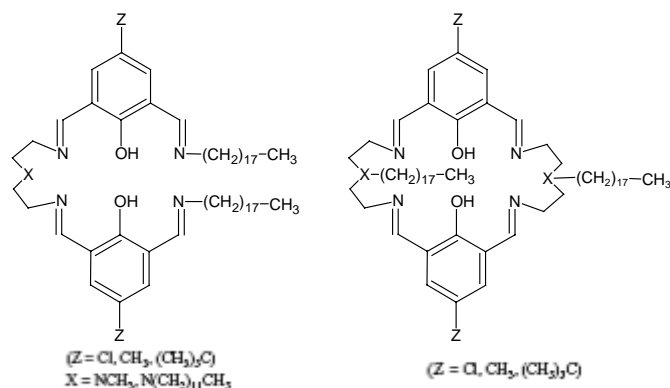


Fig. 10 Ligantes 3 y 4<sup>29</sup>

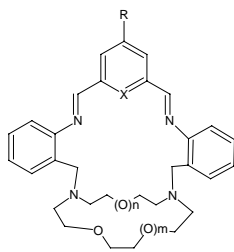


Fig. 11 Ligante 5  $m = n = 1$ <sup>31</sup>

Los éteres corona son otra posibilidad de funcionalidad (Fig. 11), donde los compuestos de coordinación con  $\text{Ba}^{2+}$  se estabilizan fácilmente con número de coordinación 8, disponiéndose simétricamente entre los átomos N y O; En el compuesto de  $\text{Cd}^{2+}$ , se observa geometría dodecaédrica, siendo 3 donadores O y 4 N, los demás átomos permanecen descoordinados.<sup>31</sup>

Las posibilidades de procesos de reconocimiento múltiple y específico, son viables por medio de inserción de funcionalidades adicionales al hueco de coordinación de la base de Schiff, en una entidad única para dar lugar a ligantes politópicos con diferentes cavidades o sitios potenciales de coordinación en proximidad y capaces de incorporar iones metálicos específicos y

diferentes entre sí, como por ejemplo teniendo uno o más iones coordinados en la base de Schiff y otro en la cavidad del éter corona.<sup>32</sup>

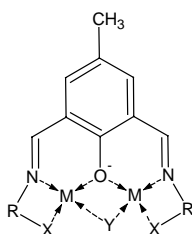


Fig. 12 Ligante 6

X- = O, NH<sub>2</sub>, S

Y- = CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, RCOO<sup>-</sup>, etc.<sup>33</sup>

como lo ilustra el compuesto de dicobre (II) [Fig. 12]<sup>33</sup> el cual se une selectivamente a ésteres fosfato y aumentan su capacidad de hidrólisis. Esto indica el potencial de éstos sistemas para incorporar funciones catalíticas conjuntamente con las de reconocimiento aniónico.

Otro ejemplo son las bases de Schiff con el ion uranilo (Fig. 13) que demuestran su capacidad de reconocimiento aniónico basado en la coordinación de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> en el plano ecuatorial, donde reconoce selectivamente a los iones Cl<sup>-</sup> para completar su esfera de coordinación.<sup>26</sup>

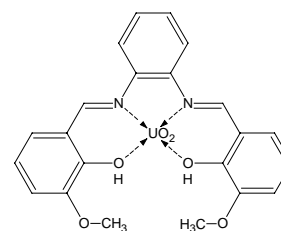


Fig 13. Unidad básica en los complejos de bases de Schiff con uranilo (VI)<sup>26</sup>

Los sistemas mononucleares con ligantes potencialmente binucleantes presentan la posibilidad de formar entidades poliméricas haciendo así sistemas complejos polinucleantes.

Las Bases de Schiff tridentadas, derivadas de la condensación de salicialdehído con 1,2-aminodietano ó 1,2-diaminobenceno (Fig. 14), reaccionan con sales de lantánidos (III) formando [Ln(L)<sub>3</sub>], donde 2 centros lantánidos están enlazados entre ellos por una de las 3 bases de Schiff desprotonadas, actuando como ligante puente, vía 2 átomos de O fenoxo, como en el caso de Ln = Gd<sup>3+</sup> (Fig. 14)<sup>34</sup> cada uno de los iones Gd<sup>3+</sup> es octacoordinado.

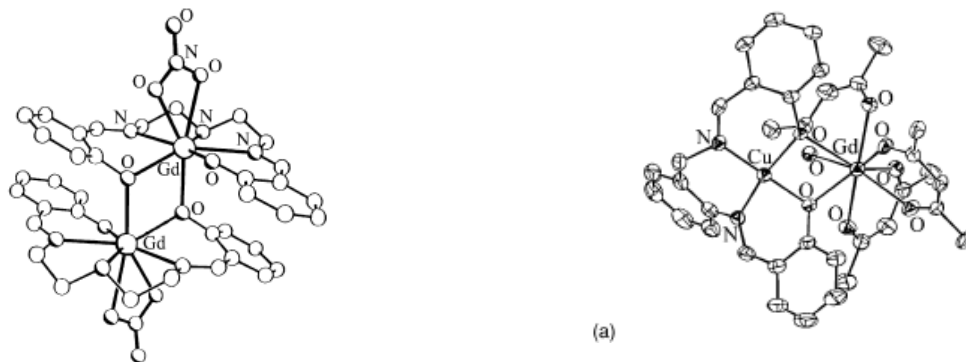
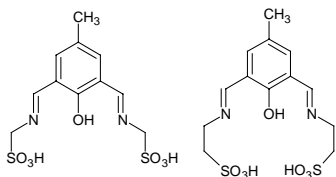


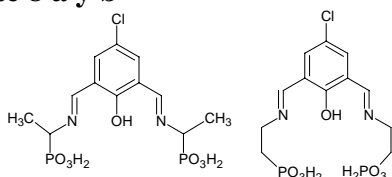
Fig. 14. Representación ORTEP de la estructura de [Gd(7)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y de [CuGd(7)(hfac)<sub>3</sub>].<sup>34</sup>

Así mismo se ha reportado el ligante binuclear  $[\text{CuGd}(7)(\text{hfac})_3]$  sintetizado de la combinación del complejo de  $\text{Cu}^{2+}$  tetraédrico con  $[\text{Gd}(7)(\text{hfac})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  donde el producto aislado es el complejo binuclear, donde  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  están puenteados por 2 oxígenos fenólicos.

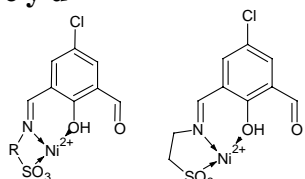
Se han preparado también compuestos con átomos donadores por O derivados de  $\text{R-SO}_3\text{H}$  y de  $\text{R-PO}_3\text{H}_2$  (Fig. 15) obteniendo compuestos polinucleares con  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ .<sup>35</sup>



**Ligante 8 a y b**<sup>35</sup>



**Ligante 8 c y d**



**Fig. 15 Ligante 9;  $[\text{NiL}(9)]$** <sup>36</sup>

Cuando el compuesto  $[\text{Cu}(8a)(\text{OH})]$  se cristaliza en DMSO, se incorpora a la esfera de coordinación teniendo como fórmula  $\{[\text{Cu}_2(8a)(\text{OH})](\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})\}_2$  donde se puede observar 2 iones  $\text{Cu}^{2+}$  en unidades asimétricas e independientes, uno pentacoordinado y el otro tetracoordinado.

Los complejos acíclicos binucleantes han sido muy estudiados estructuralmente, como parte esencial de diversos procesos bioquímicos e industriales.

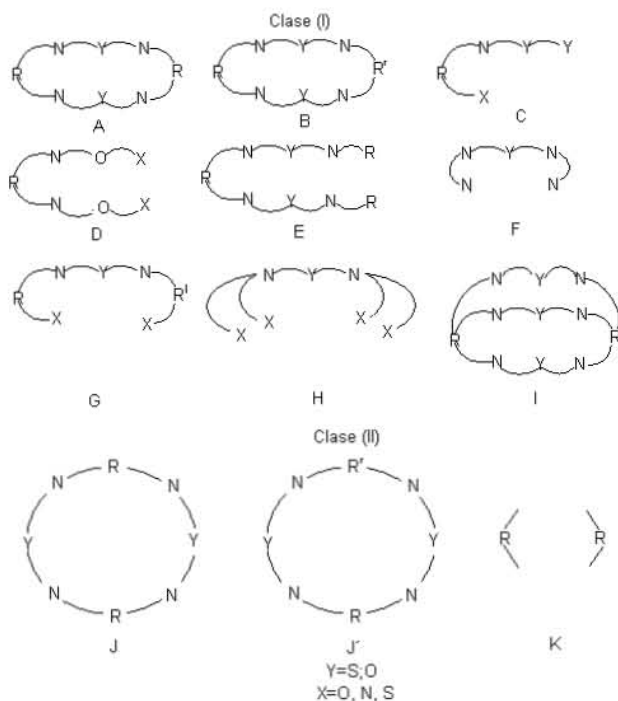
Los complejos que contienen 2 iones metálicos separados por distancias de 3.5 a 6 Å son de interés debido a que esta distancia no implica una interacción directa entre los iones metálicos, pero un sustrato si puede interactuar simultáneamente con ambos iones, éstos han sido usados con éxito en la activación de moléculas pequeñas, (especialmente oxígeno) siendo un requisito la presencia de 2 iones metálicos a una distancia específica entre ellos para la formación de un espacio de activación para la coordinación ya sea de oxígeno o del sustrato, para su oxidación.<sup>2</sup>

Los complejos con centros metálicos paramagnéticos presentan propiedades magnéticas que no son solamente la suma individual de éstas propiedades. Estas propiedades resultan de la naturaleza de ambos iones y de la magnitud de las interacciones entre los iones metálicos dentro de la unidad, si ambos iones son paramagnéticos, interactúan a través de los puentes endógenos y/o exógenos de forma ferro o antiferromagnética.<sup>11</sup>

### 3.3 Clasificación de los ligantes binucleantes:

De acuerdo a una reciente clasificación de ligantes binucleantes se dividen en aquellos que pueden formar complejos con metales y comparten al menos 1 átomo donador del ligante, conteniendo dicho ligante sitios adyacentes donde el átomo central actúa como puente intermetálico se les ha denominado como ligantes compartimentados (clase I)

Otra clase de ligantes binucleantes, dan lugar a complejos en los cuales los átomos donadores no están compartidos, son derivados de ligantes con conjuntos de átomos donadores aislados (clase II)<sup>11</sup>

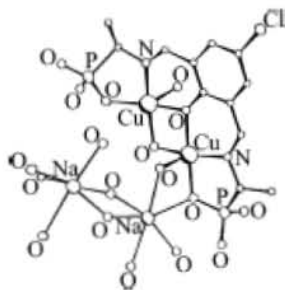


**Fig. 16 Clasificación de ligantes binucleantes**<sup>11</sup>

### 3.4 Complejos binucleares con ligantes acíclicos simétricos de tipo “End Off”

Este tipo de complejos son de peculiar importancia, debido a que han mostrado propiedades ya sea catalíticas, físicas o químicas interesantes como cristalográficas o de coordinación de los centros metálicos, etc. Es posible obtenerlos de manera relativamente sencilla, por procedimientos ya sea de hormado o bien por síntesis del ligante y posteriormente metalación. Obteniendo rendimientos bastante aceptables, con lo cual se obtienen muy diversos compuestos de coordinación del tipo “End Off” [1+2].

El complejo  $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(10)(\text{OH})] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 17) se obtiene mediante la condensación de 2,6-diformil-4-metilfenol y ácido 1-aminoetilfosfónico en presencia de NaOH.<sup>36</sup>

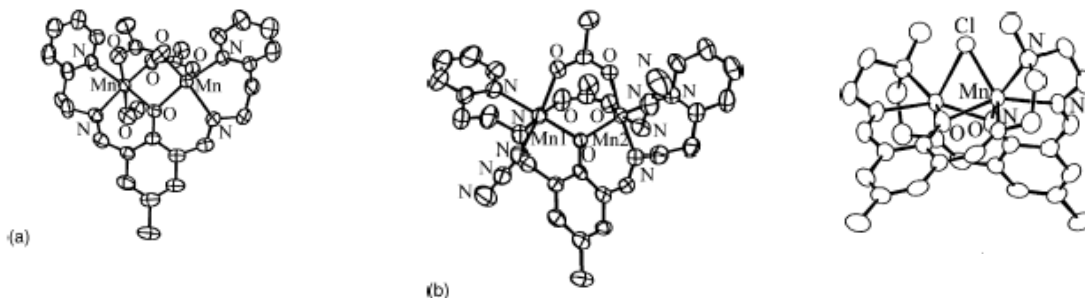


**Fig. 17 Representación ORTEP de la estructura de  $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(10)(\text{OH})] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$** <sup>36</sup>

Se observa que los iones Cu(II) (Fig. 17) están pentacoordinados con geometría de pirámide de base cuadrada, teniendo el vértice de cada una de éstas en configuración invertida.

La condensación de 2,6-diformil-4-metilfenol y 2-(2-aminoetil)piridina en presencia de  $Mn^{2+}$  y  $Na(ClO_4)$  forman los complejos ilustrados (Fig. 18) donde el contraión de  $Mn^{2+}$  es  $AcO^-$  y este a su vez actúa como puente intermetálico junto con los O del fenol.

Los 2 iones  $Mn^{2+}$  tienen geometría diferente entre sí, debida a los ambientes también diferentes. Uno de ellos es un octaedro distorsionado donde los donadores son  $N_2O$  del ligante y O de 2  $AcO^-$  y uno de  $MeOH$  para completar la esfera de coordinación; el otro tiene geometría de pirámide de base cuadrada deformada<sup>37</sup>, con lo cual se muestra que a partir de iones en el mismo estado de oxidación el resultado no es el mismo, a lo cual contribuye el ligante en la estabilización de estados de oxidación distintos en la misma molécula.



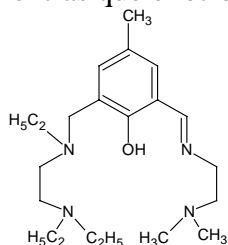
**Fig. 18 Representación ORTEP de las estructuras de: (a)  $[Mn_2(11)(CH_3COO)_2(CH_3OH)]^+$ , (b)  $[Mn_2(11)(CH_3COO)_2(N_3)_2]^+$  y de (c)  $[Mn_2(12)(Cl)_3]^{37}$**

Los compuestos a continuación mencionados presentan gran similitud con los compuestos presentados en la presente tesis.

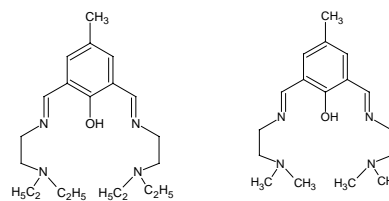
En los complejos imino como en el complejo formado con los ligantes 11 y 12 con  $Mn^{2+}$  en la forma  $[Mn_2(12)(Cl)_3]$  se ha encontrado que no son electrolitos, con lo cual se sugiere que un ion  $Cl^-$  actúa como puente intermetálico, y los otros 2 se coordinan cada uno a un  $Mn^{2+}$ .

Así mismo en el complejo sintetizado con el ligante 14,  $[Zn_2(14)(AcO)_2]PF_6$  se observa un centro di( $\mu$ -acetato- $\mu$ -fenolato) con dos iones cinc (II) donde la geometría de ambos centros metálicos es similar pero no iguales, siendo en cada uno bipirámide trigonal.

$[Ni_2(14)(AcO)(NCS)_2(CH_3OH)]$  muestra que un ion  $Ni^{2+}$  se encuentra pentacoordinado y descrito geoméricamente como bipirámide cuadrada, mientras que el otro  $Ni^{2+}$  es hexacoordinado y se describe como octaedro distorsionado.



**Fig. 20 Ligante 15**<sup>40</sup>



**Fig. 19 Ligantes 13 y 14.**<sup>38,39</sup>

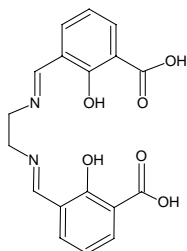
Con el ligante 15 se han logrado aislar complejos con  $Co^{2+}$ , y como resultado de la caracterización de dicho compuesto se observa que los átomos puente son los O de  $AcO^-$  y cada uno de los cationes tiene geometría de bipirámide trigonal al igual que su análogo de  $Zn^{2+}$  siendo éstos pentacoordinados.

Uno de los intereses en éstos compuestos es que actúan como catalizadores en la descomposición de  $H_2O_2$ ,  $H_2O$  y  $O_2$ , así como con  $N_2$ .



### 3.5. Complejos de tipo “Side Off”.

Algunos de los compuestos de tipo “Side Off” sobresalen por ser moléculas útiles para reconocimiento, es decir son muy selectivas, gracias a su flexibilidad y al tamaño en sus sitios de coordinación.<sup>41-44</sup>

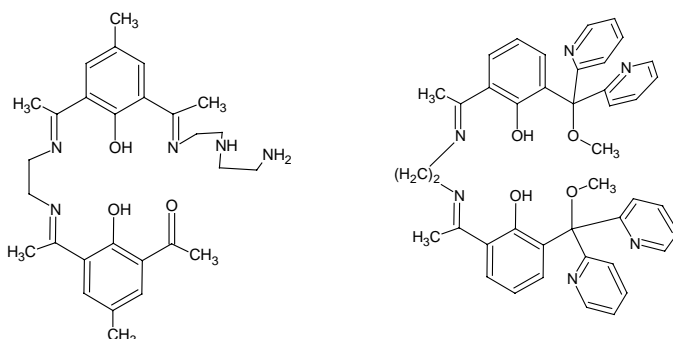


**Fig. 21 Ligante 16**<sup>43</sup>

Con el ligante 16 (Fig. 21)<sup>43</sup> se conocen los compuestos de coordinación mononucleares con dioxouranio(VI), níquel (II) y cobre (II), y gracias a que son compartimentados es posible sintetizar por medio de reacciones posteriores complejos heterobinucleares.

Utilizando el complejo mononuclear puro, se introduce un segundo metal dentro de la cavidad de coordinación en la posición que queda libre. Estos compuestos están diseñados para coordinar simultáneamente metales del bloque d y f, donde los grupos de átomos donadores N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> favorecen particularmente a la coordinación de iones metálicos del bloque d, mientras que los grupos O<sub>2</sub>O<sub>2</sub> favorecen, por su gran elasticidad y el tamaño suficientemente grande del hueco, la coordinación de un ion metálico del bloque f pero no así para uno d, para el cual el sitio es demasiado grande, con lo cual es posible producir compuestos sin isómeros de posición en el hueco de coordinación<sup>43</sup> y siendo de reconocimiento específico para metales de éstos bloques.

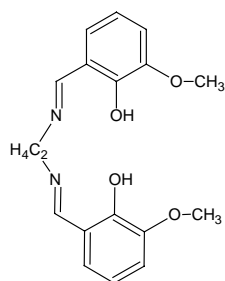
En el compuesto binuclear de Ni(II), con el ligante 17 se presenta un estado de espín mezclado, donde uno de los iones Ni(II) es cuadrado plano, y el otro es octaédrico, teniendo los mismos casos si el ion es Cu(II) o el ligante 18.(Fig. 22)<sup>15,45</sup>



**Fig. 22 Ligante 17 y 18**<sup>15, 45</sup>

Por medio de los complejos del tipo acíclico simétrico polinucleante se observa ciertas propiedades químicas de interés tales como las propiedades redox que gracias a la intervención de diversos iones metálicos interconectados por puentes intramoleculares permiten las interacciones entre sustratos y los iones metálicos favoreciendo los procesos redox.

La procesos redox multielectrónicos de algunos sustratos es posible gracias a que se puede recurrir a un modesto intercambio de 2e<sup>-</sup> por cada metal, teniendo así transferencias hasta 8e<sup>-</sup> por todo el complejo. Estos compuestos presentan interacciones particulares con moléculas como O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, los cuales tienen importancia ya sea química, biológica o industrial.<sup>2</sup>

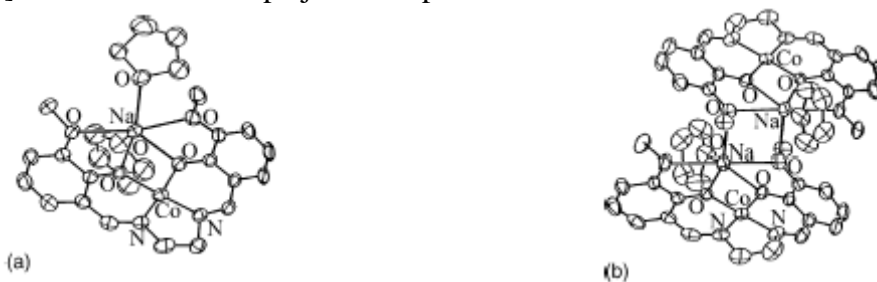


**Fig. 23 Ligante 19**<sup>46</sup>

A partir de el ligante salicilaldehído se preparan compuestos de coordinación mononucleares, por lo cual se funcionaliza, según sea requerido, por ser propenso a reacciones con aminas primarias dando lugar a iminas y teniendo los precursores aminas una gran variedad de posibilidades de funcionalidades en la cadena lateral de éstas, se agrega en dichas cadenas previamente o una vez que se condensan con el salicilaldehído, brazos colgantes, cualquier base de Lewis para favorecer complejaciones deseadas (Fig. 23).<sup>46</sup>

Los complejos de Co(II) con bases de Schiff simples, derivados de la condensación de salicilaldehídos sustituidos con 1,2-diiminoetano o 1,2-diaminobenceno, reaccionan con Na<sup>o</sup> produciendo complejos con diversos ensambles de los iones metálicos, los cuales dependen de la reacción redox, geometría, y del ligante coordinado.

La reducción de [Co(19)] con Na<sup>o</sup> en THF conduce a la formación del complejo dinuclear [CoNa(19)(THF)<sub>2</sub>]<sup>46</sup> y a su vez la formación del complejo tetranuclear [CoNa(19)(THF)<sub>2</sub>] donde ambos complejos están presentes en la unidad asimétrica.

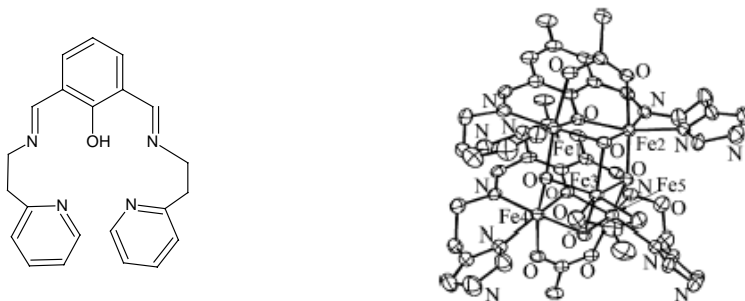


**Fig. 24. Representación ORTEP de las estructuras:** [Co<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>(19)(THF)<sub>6</sub>] y [Co<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>(19)(THF)<sub>4</sub>]<sup>46</sup>

### 3.6 Complejos de tipo “End Off” derivados de 2,6-diformil-4-metilfenol.

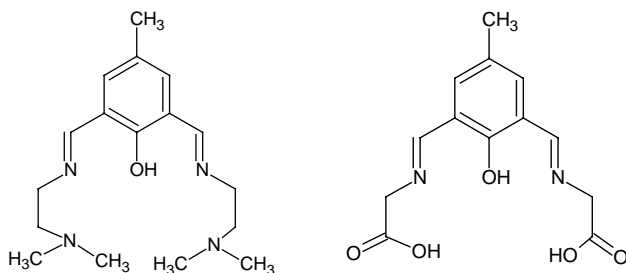
La condensación de 2,6-diformil-4-metilfenol y aminas primarias con grupos donadores adicionales dan como resultado la obtención (en relación estequiométrica adecuada) de compuestos [1+2] “End Off” compartimentados, los cuales pueden formar complejos o entidades polinucleares.

Tal es el ejemplo del compuesto pentanuclear de Fe(III) donde se han aislado cristales de color café muy oscuro, [Fe<sub>5</sub>(20)<sub>2</sub>(O)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, presenta 2 unidades dinucleares iguales, donde los átomos Fe(III) tienen una geometría de coordinación octaédrica distorsionada, con un conjunto de donadores N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y el otro catión que es diferente tiene tres μ-O y un AcO<sup>-</sup> siendo también su geometría la de un octaedro distorsionado.<sup>47,48</sup>



**Fig. 25 Ligante 20 y representación ORTEP de la estructura de** [Fe<sub>5</sub>(20)<sub>2</sub>(O)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup><sup>48</sup>

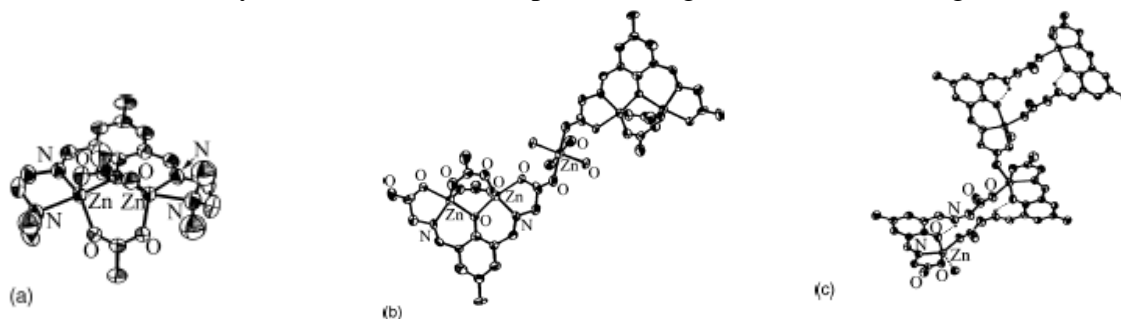
Si se efectúa la misma reacción pero con  $\text{Mn}(\text{AcO})_2$ , se obtiene el tetranuclear de valencia mixta de  $\text{Mn}(\text{II,III})$ .



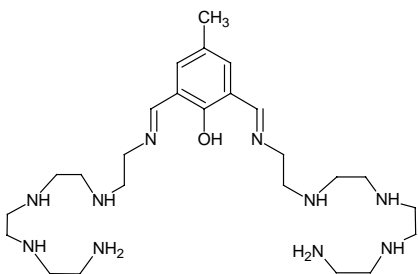
**Fig 26 Ligante 21 y 22.**<sup>49</sup>

El compuesto  $[\text{Zn}_2(21)(\text{AcO})_2](\text{X})$ , donde  $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  preparado por templado\*, cada metal está pentacoordinado, donde los iones tienen una geometría bipiramidal trigonal<sup>49</sup>. El compuesto  $[\{\text{Zn}_2(22)(\text{AcO})\}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]$  se compone por 2 unidades  $[\text{Zn}_2(22)(\text{AcO})]$  puenteadas entre sí por el brazo pendiente, el cual tiene las funcionalidades carboxilato el cual se coordina al 5°  $\text{Zn}^{2+}$ . Los iones  $\text{Zn}^{2+}$  pentacoordinados a las unidades dinucleares, tienen geometría de bipirámide trigonal, el ion central es hexacoordinado con geometría casi ideal de octaedro. (Fig. 27)

El compuesto  $[\text{Zn}(\text{H-22})]$  es polimérico, el cual forma redes tridimensionales interconectadas a través de puentes carboxilatos. Cada ligante coordina a un  $\text{Zn}(\text{II})$  por medio del O del fenol y de un brazo quelante lateral, del otro lado, el otro brazo une al segundo  $\text{Zn}(\text{II})$  del dímero, repitiendo así la unidad, el quinto lugar de coordinación es ocupado por el O del carboxilato del dímero adyacente formando una pirámide trigonal deformada. (Fig 27)



**Fig. 27. Representación ORTEP de las estructuras de:**(a)  $[\text{Zn}_2(21)(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$ , (b)  $[\{\text{Zn}_2(22)-(\text{CH}_3\text{COO})_2\}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , y (c)  $[\text{Zn}(\text{H-22})]_n$ <sup>49</sup>



**Fig. 28 Ligante 23**<sup>50</sup>

En el complejo octanuclear  $[\text{Cu}_8(24)_4(\text{OH})](\text{ClO}_4)$   $\text{C}_7\text{H}_{12}$ , cada ion  $\text{Cu}(\text{II})$  está en una unidad de pirámide de base cuadrada, elongada en el eje, con un sistema donador de  $\text{NO}_4$ .<sup>51</sup>

El 2,6-diformil-4-metilfenol o el ácido 3-formilsalicílico han sido utilizados convenientemente como precursores formilo en la preparación con aminas primarias para tener éstos donadores auxiliares adicionales. Por ejemplo se ha reportado el complejo tetranuclear  $[\text{Cu}_4(23)(\mu\text{-OH})(\text{Cl})_2](\text{PF}_6)_4$  con un centro dinuclear  $\text{Cu}(\text{II})$  y 2 brazos auxiliares mononucleares  $\text{Cu}(\text{II})$  que se presenta en forma de microcristales de color verdes<sup>50</sup>

Si la solución se deja en contacto con el aire por tiempo prolongado se obtiene la especie oxidada, la cual se aprecia como una especie dinuclear.

\* Ver acrónimos y abreviaturas.

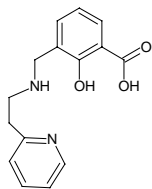


Fig. 29 Ligante 24 <sup>52</sup>

Con el ligante tridentado L = 24 y con el ion Cu(II) se han aislado especies tanto dinucleares como trinucleares tales como  $[\text{Cu}_2(51)_2]$  que al reaccionar con  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  forma el complejo trinuclear  $[\text{Cu}_3(54)_2](\text{ClO}_4)_2$  y a su vez éste es precursor del hexanuclear como se muestra en la Fig. 30. <sup>52</sup>

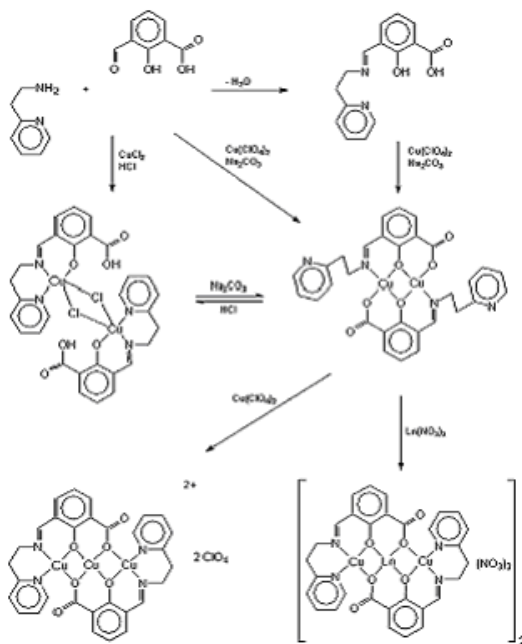


Fig. 30 Compuesto hemicondensado trinuclear. <sup>52</sup>

### 3.7 De complejos acíclicos “End off” a compuestos macrocíclicos.

Los compuestos de tipo “End Off” pueden ser fácilmente ciclizados, dependiendo del tamaño de las cadenas laterales para así favorecer el tamaño adecuado del metalociclo, utilizando diaminas o bien precursores que permiten la unión de las cavidades del ligante teniendo como estructuras resultantes complejos similares a los diméricos “End Off” con fórmula  $[\text{LM}]$  siendo solo unos pocos ejemplos que se abordan a continuación.

Los fenoles 2,6-diformil-4-sustituidos contienen 2 grupos formilo los cuales son capaces de reaccionar con  $\text{NH}_2\text{OH}$ , formando complejos de tipo  $[1+2]$  dioximin acíclicos de tipo “End Off” siendo estos excelentes sistemas polinucleantes.

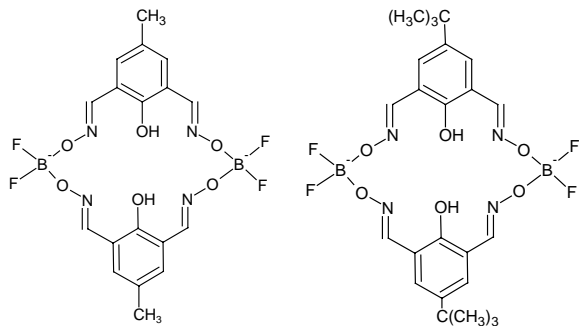


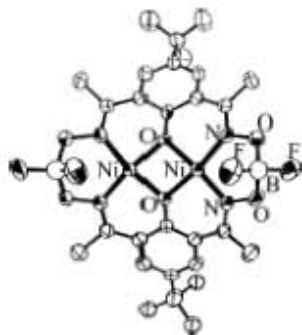
Fig. 31 Ligante 25 y 26 <sup>53, 54</sup>

La reacción de 2,6-diacetil-4-terbutilfenol o 2,6-diformil-4-metilfenol con un gran exceso de  $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$  y  $\text{K}(\text{AcO})$  en  $\text{EtOH}$  dan como producto los precursores de los ligantes 25 y 26. <sup>53,54</sup>

La ciclización de éstos compuestos se puede realizar tratando los compuestos con

trifluoroborato de etiletearato obteniendo los complejos  $[\text{Cu}_2(\text{L25})]$  y  $[\text{Cu}_2(\text{L26})]$ <sup>53</sup> y teniéndose a su vez el compuesto de Ni(II):  $[\text{Ni}_2(\text{L26})]$ , la peculiaridad de éste sistema es que los ligantes acíclicos se unen por los boratos, sin la presencia de brazos colgantes orgánicos.

El último complejo citado consiste un compuesto neutro sin contacto intermoleculares cercanos, teniendo cada Ni(II) una esfera de coordinación de tipo cuadrado plano.<sup>55</sup>



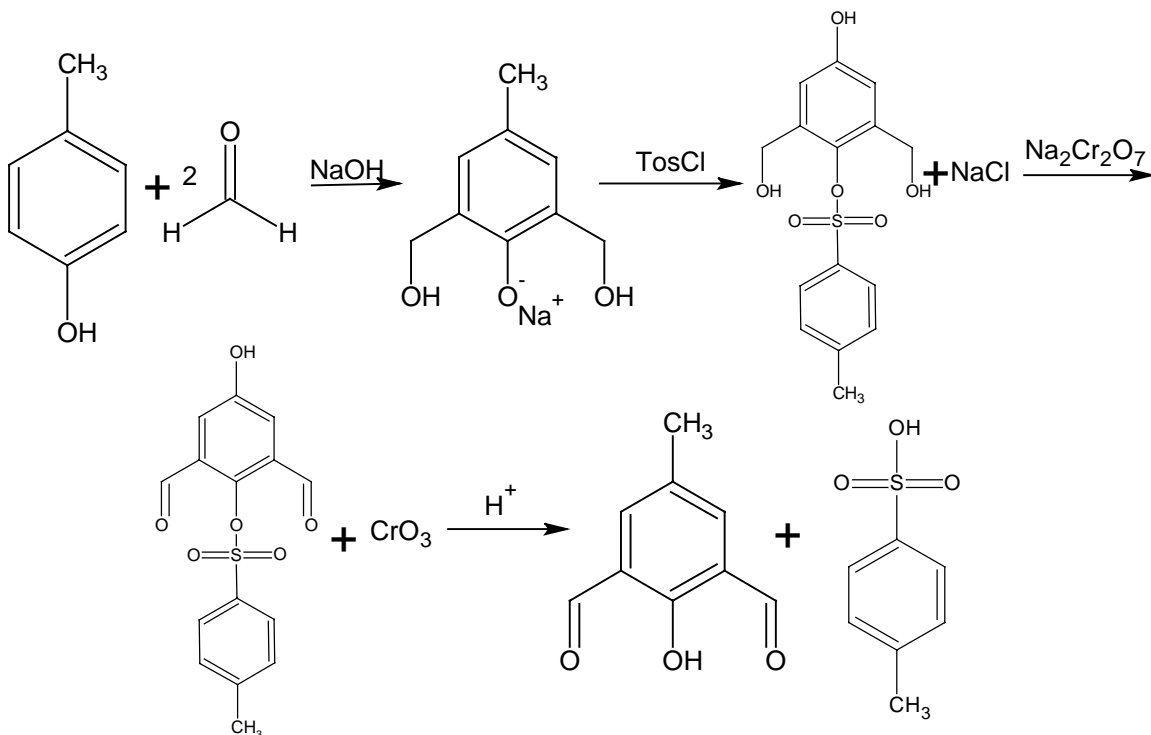
**Fig. 32 Representación ORTEP de  $[\text{Ni}_2(\text{L26})]$** <sup>54</sup>

#### 4. Desarrollo experimental:

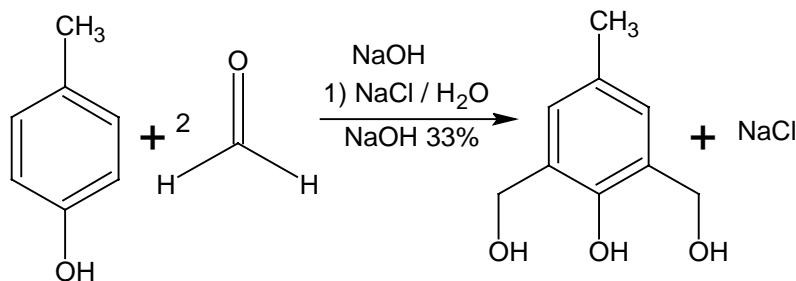
##### 4.1 Síntesis de Materias Primas

###### 4.1.1 Síntesis del 2, 6-diformil-4-metilfenol:

La Síntesis se llevó a cabo mediante la propuesta de síntesis de Gagué.<sup>56</sup>



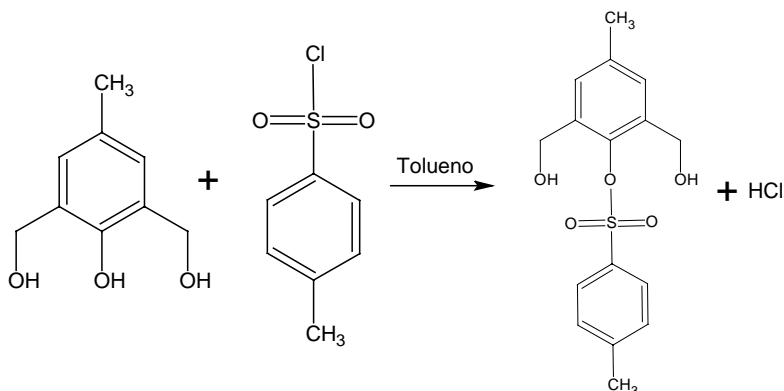
###### 4.1.1.1 Síntesis del 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol (1) :



Se disuelven 64 g. (0.592 moles) de cresol en una sol de  $\text{NaOH}$  (24.366 g.) en 97.5 mL. de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y se agita por 2 h. obteniendo una solución de color amarillo-anaranjado a la cual se le agrega 124 g. de formaldehído y se agita por 20 min. y se deja reposar por 24 h. Se obtiene un precipitado de color crema, se lava en una solución saturada de  $\text{NaCl}$  de calidad R. A. y se filtra, siendo el producto soluble en  $\text{H}_2\text{O}$ .

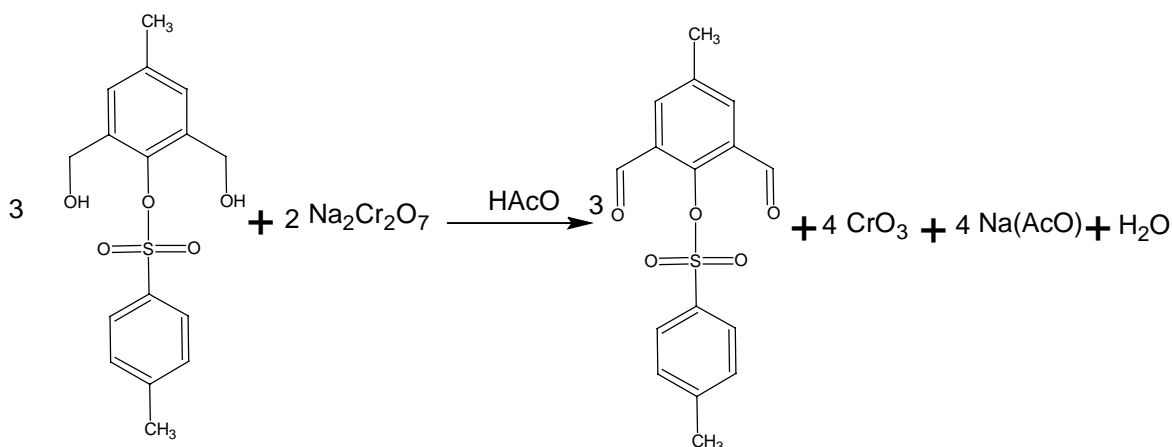
Se deja secar durante 24 h. obteniendo 84.45 g. de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol (0.502 moles) que equivale al 84.79% de rendimiento

#### 4.1.1.2. Síntesis de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato (2):



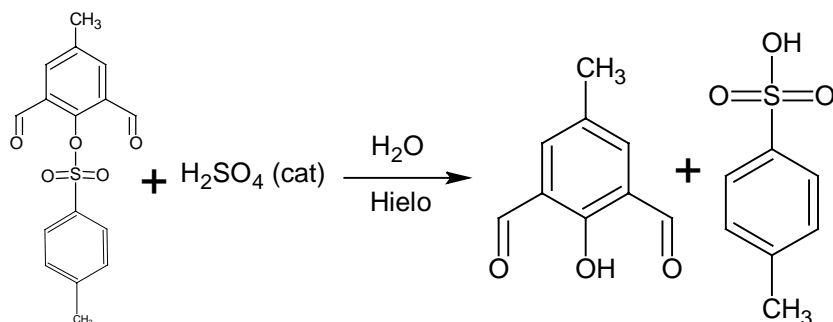
Se agrega el 2-6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol disuelto en 6.84 mL. de la sol. de NaOH 33% y se agita, teniendo cambio de coloración se agregan 22.211g (0.1151 moles) de cloruro de paratoluensulfonilo disuelto en 23.38 mL. de tolueno y se agita durante 23 h. obteniéndose un producto pastoso de color crema, el cual se agita con 11 mL. mas de tolueno para romper dicha emulsión obteniéndose un precipitado, se filtra y se lava con 15 mL. de tolueno obteniendo 14.811g (0.046 moles) que corresponden a 51.56% de rendimiento.

#### 4.1.1.3 Síntesis de 2,6-diformil-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato (3).



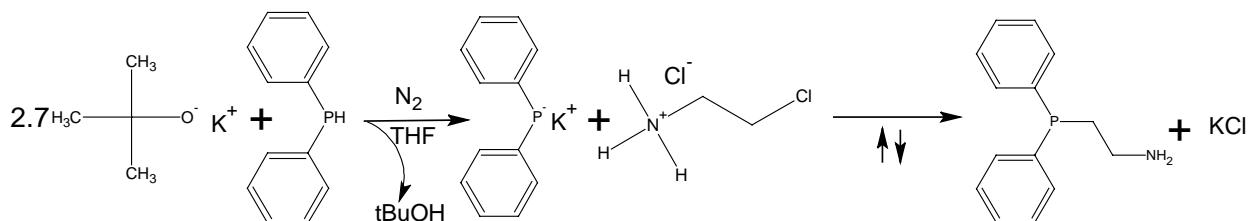
En un matraz de 3 bocas se coloca el triol tosilado y 11 mL. de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y se calienta a  $110 - 115^\circ\text{C}$  y se agita, se agrega por goteo en un embudo de separación una sol. de 18 mL. de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y 12.0506g de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  caliente, al caer la 1ª gota se observa cambio de color a verde debido a la oxidación de  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ . Se agita la reacción por 10 min. a  $115^\circ\text{C}$  y se filtra obteniéndose 12.1811g de producto (0.0383 moles) y rendimiento de 83.28%

#### 4.1.1.4 Síntesis del 2,6-diformil-4-metilfenol (4):



Se coloca un matraz de bola en baño de hielo que contiene al aldehído tosulado (12.811g 0.0383 moles), se agrega 38.5 mL. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por goteo, la reacción es sumamente exotérmica; la solución se torna café oscuro y al finalizar la adición se aprecia un precipitado color café; se filtra y se disuelve el producto en  $\text{CHCl}_3$  y se filtra en C activado, el producto obtenido se lava con tolueno y se seca con  $\text{MgSO}_4$  obteniéndose un producto amarillo muy nítido; se extrae parte del disolvente en rotavapor y se filtra, obteniendo 4.237g. de producto en forma de agujas de color amarillo canario muy claro, las cuales en contacto con la piel la pigmentan fuertemente.

#### 4.1.2 Síntesis de la 2-(difenilfosfino)etilamina:



Se disuelven en un matraz Schlenk 12.72g (0.07258 moles) de terbutóxido de potasio en 75 mL. de THF recién destilado y seco, en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ), se agita por 30 min.; se agrega 5.6 g (0.0301 mol) de difenilfosfina, se agita por 40 min. y se agrega cloruro de etilamina y se deja en reflujo; Se observa un cambio de color muy intenso (de blanco a rojo carmín) y se pone a reflujo; en 1 h la solución cambia nuevamente de color a blanco; se deja en reflujo por 28 h. Se extrae el THF en rotavapor y al producto obtenido se acidifica con 50 mL. De HCl al 10%.

Se extrae el producto con benceno (30 mL. cada extracción) y se neutraliza con NaOH al 10% (50 mL.); se hacen 4 extracciones en benceno y se lava con una solución saturada de NaCl y se seca con  $\text{MgSO}_4$ ; se filtra y se extrae el benceno en el rotavapor y se obtiene un líquido viscoso ligeramente café traslúcido (5.6397 g 81% de rendimiento crudo) el cual se disuelve en éter y se purifica en una columna de alúmina (4 cm.) y obteniéndose al final un producto sensible al aire y a la humedad así como a la luz (3.7283g 53.54% de rendimiento)

Los resultados de la caracterización son:

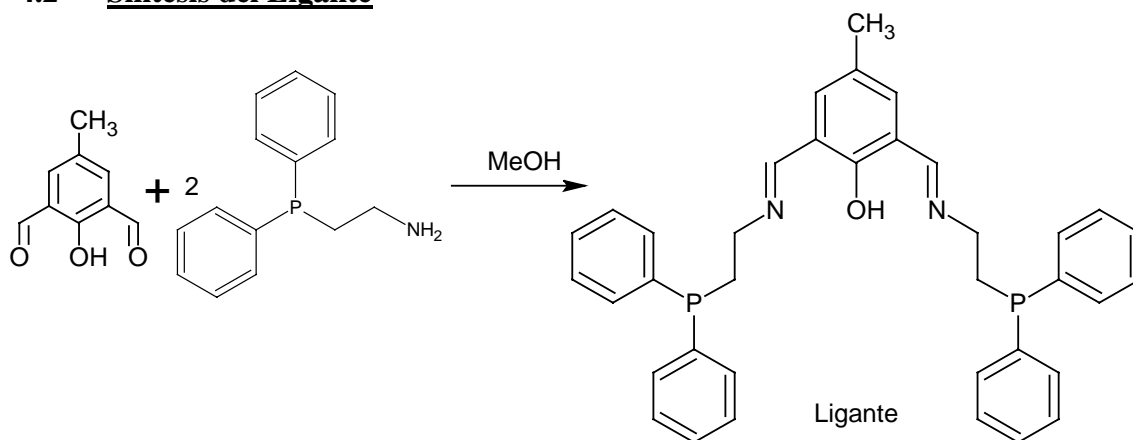
RMN  $^1\text{H}$ : [desplazamiento, multiplicidad, integración] (2.306 – 2.256, M, 2.48); (2.495, S, 2.44); (2.912 – 2.883, M, 2.0); (7.466 – 7.291, M, 10.62)

R.M.N.  $^{31}\text{P}$ : -21.437 p.p.m.

Espectroscopía de masas: 229 (m/z) [M+1], 227 [M-1].



## 4.2 Síntesis del Ligante



Se disuelven 0.95 g (0.0041 moles) de 2-(difenilfosfino)etilamina en 95 mL. de THF recién destilado y seco y se agregan 0.33801g (0.002 moles) de 2,6-diformil-4-metilfenol , se dejan en agitación por 2 h. Y se obtiene una solución de color anaranjado; se extrae en rotavapor el THF y se obtiene un producto aceitoso anaranjado el cual se purifica haciéndolo pasar a través de una columna de alúmina disuelto en éter y se obtiene un aceite mas nítido con masa de 1.1354 g (0.001935 moles) el cual es sensible a la luz y a la humedad.

Los resultados de la caracterización son los siguientes:

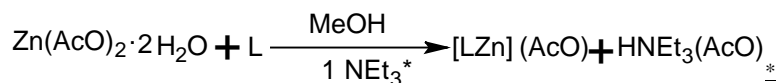
R.M.N.  $^1\text{H}$ : (Desplazamiento químico en p.p.m, Multiplicidad, Integración) (2.249, S, 2.97), (2.605, S, 3.14); (3.799, S, 3.20), (7.428-7.820, M, 20), (7.951, T, 1.4); (8.425, S, 1.59)

Espectroscopía de masas: 586 m/z = L , 385, 345, 214, 183, 108

## 4.3 Compuestos de coordinación:

### 4.3.1 *Compuestos de $\text{Zn}^{2+}$ :*

#### 4.3.1.1 *Síntesis directa con 1 equivalente de $\text{Zn}^{2+}$ :*



Se disuelve 1 eq. ( $1.935 \times 10^{-4}$  moles, 5 mL. de una sol. 0.38 M) de ligante en 10 mL. de MeOH y se colocan en un matraz Erlenmayer de 50 mL. en agitación suave y calentamiento ligero ( $\pm 60^\circ\text{C}$ ) y se agrega 1.1 equivalentes (30  $\mu\text{L}$ ) de  $^*\text{NEt}_3$  por 20 min., se disuelve 1 equivalente de  $\text{Zn}(\text{AcO})_2$  ( $1.93 \times 10^{-4}$  moles, 0.0425g) en 10 mL. de MeOH en un vaso pp. y se agrega por goteo al matraz, se deja reaccionar por 30 min.; una vez transcurrido ese tiempo se agrega el precipitante ( $4.83 \times 10^{-3}$  moles de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ) y se deja reaccionar por 1 h.

Se obtiene un precipitado el cual se filtra al vacío y se obtienen polvos cristalinos, de las aguas madres se obtiene a las 24 h. más polvo cristalino de color amarillo el cual se cristaliza por difusión de MeOH / Éter.

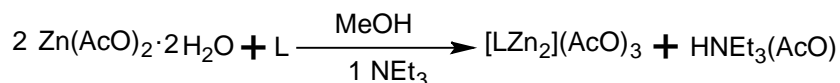
Caracterización:

I.R. ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3437.93, 3051.52, 2921.90, 1633.66, 1553.85, 1435.10, 839.49, 696.24.

Espectroscopía de masas: 1361, 1319, 928, 833, 809, 793, 681, 665, 649.

\* Ver Acrónimos y abreviaturas

#### 4.3.1.2 Síntesis directa con 2 equivalentes de $Zn^{2+}$ :



Se disuelven 0.0657g ( $4 \times 10^{-4}$  moles) de 2,6-diformil-4-metilfenol en un matraz Erlenmayer de 50 mL. y se mantienen en agitación con ligero calentamiento ( $50 - 60^\circ C$ ); Se disuelven 0.18434g ( $8 \times 10^{-4}$  moles) de 2-(difenilfosfino)etilamina en 5 mL. de MeOH y se agregan por goteo, dejándose reaccionar al menos durante 30 min. una vez transcurrido este tiempo se agrega  $NEt_3$  (3  $\mu$ L.) en el matraz de reacción y se disuelve en un vaso de precipitados de 10 mL. 0.0657g ( $8 \times 10^{-4}$  moles) de  $Zn(AcO)_2$  en  $\pm 8$  ml. de MeOH y se agrega por goteo, observándose un cambio de coloración de amarillo pálido a amarillo – ámbar; la reacción se mantiene en agitación – calentamiento por lo menos durante 40 min. y se deja enfriar.

Se concentran las aguas madres y precipita un polvo de color amarillo canario (0.0619 g), y a las aguas madres se concentran nuevamente y se obtiene otro producto de color amarillo canario ligeramente más claro que el producto anterior (0.0062g).

Se disuelve una cantidad pequeña en MeOH y se pone a difundir en una cámara de difusión con Éter y se obtienen cristales nítidos amarillos pero de tamaño menor al requerido para poder hacer la difracción de Rayos – X.

Caracterización:

I. R.: 3429.89, 3054.47, 2920.32, 1622.09  $cm^{-1}$ .

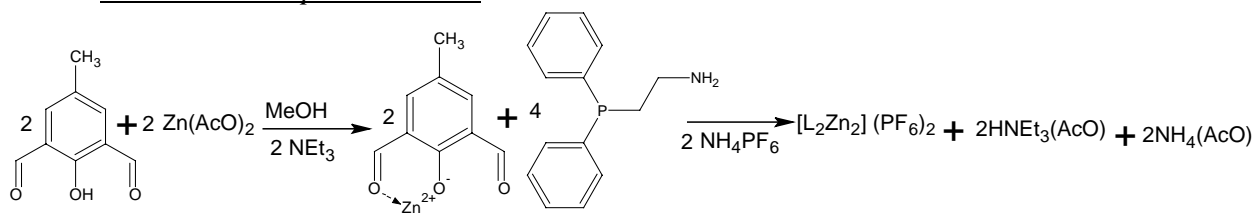
R.M.N.:  $^1H$  Diversas.

$^{13}C$ : 19.623, 23.143, 30.032, 55.894, 120.516, 124.939, 128.619, 128.869, 131.122, 132.662, 142.995, 179.443.

31P: Diversas señales entre  $-19.583$ ,  $-22.803$  y  $41.334$ ,  $31.629$ .

Espectroscopía de masas: 1361, 1319, 928, 833, 809, 793, 681, 665, 649. (m/z).

#### 4.3.1.3 Síntesis por hormado:



Se disuelve en un matraz Erlenmayer de 50 mL. 0.0656g ( $4 \times 10^{-4}$  moles) de dialdehído en MeOH y se coloca en la parrilla de agitación con ligero calentamiento ( $50 - 60^\circ C$ ). Se disuelve en otro vaso pp. 0.0878g ( $4 \times 10^{-4}$  moles) de  $Zn(AcO)_2$  en MeOH y se dejan reaccionar por 20 min.; se agrega al matraz directamente 31 $\mu$ L. de  $NEt_3$  y se deja reaccionar por 30 min.; Se disuelve en otro vaso pp. 0.1834g ( $8 \times 10^{-4}$  moles) de 2-(difenilfosfino)etilamina y se agregan a la reacción por goteo y se deja reaccionar por 45 min. Se disuelven 0.1956 g de  $NH_4PF_6$  como precipitante ( $1.2 \times 10^{-3}$  moles) en MeOH y se agrega dicha solución al matraz de reacción dejando en agitación durante 30 min. y se deja enfriar obteniendo un precipitado color amarillo canario.

Se disuelve una pequeña cantidad de el compuesto en MeOH y se pone a difundir en una cámara con éter y se aíslan cristales de tamaño suficiente, mas, al ser inestables al aire y

disolverse en nujol no se pueden obtener las reflexiones suficientes para poder identificar al 100% el compuesto por esta técnica.

Caracterización:

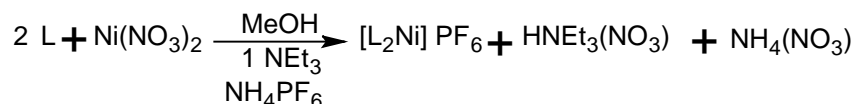
Espectro de I.R. 3427.60, 3051.15, 2923.06, 1632.25, 840.25, 696.46.

Espectro de masas: 1335, 1319, 1236, 1070, 929, 835, 665, 650.

R.M.N.<sup>31</sup>P: -165.769, -159.889, -154.010, -148.130, -142.247, -136.368, 130.488.

4.3.2 *Compuestos de Ni<sup>2+</sup>*:

4.3.2.1 Síntesis directa con 1 equivalente de Ni<sup>2+</sup>:



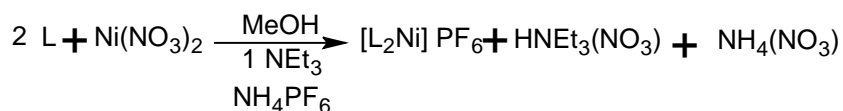
En un matraz Erlenmayer de 50 mL. se disuelve 0.0563g ( $1.93 \times 10^{-3}$  moles) de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en MeOH (10 ml.) y se agitan con ligero calentamiento ( $\pm 60$  °C), se agregan 5 mL ( $1.93 \times 10^{-4}$  mol) de una solución del ligante previamente formado y se deja en agitación por 40 min., la solución se torna naranja muy intenso. Se agrega 3μL. de NEt<sub>3</sub> y posteriormente se agrega 0.0951g de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> y se deja enfriar; y se obtienen polvos anaranjados muy intensos.

Caracterización:

I.R. 3432, 3179, 2927.83, 1626.50, 1547.85, 836.05, 556.88

Espectro de masas: 1007, 862.

4.3.2.2 Síntesis directa con 1 equivalente de Ni<sup>2+</sup> y 2 de Ligante con el ligante recién preparado:



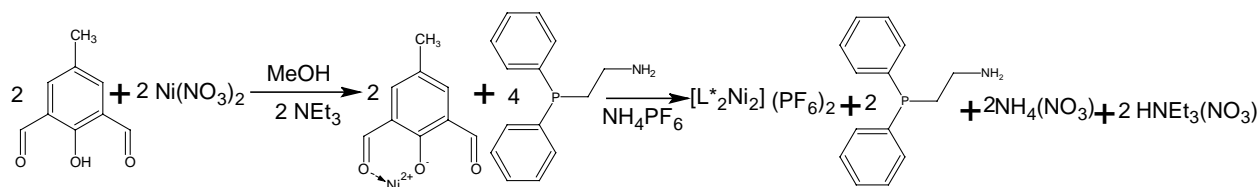
Se disuelve 0.018g de 2,6-diformil-4-metilfenol ( $1.09 \times 10^{-4}$  moles) en MeOH, se calienta a  $\pm 50$  °C y se deja en agitación, se agregan 0.051 g ( $2.19 \times 10^{-4}$  moles) de 2-(difenilfosfino)etilamina y se dejan reaccionar; se disuelve en un vaso pp. 0.0203g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y se deja reaccionar por al menos 30 min. se agrega a continuación 0.0538g ( $3.27 \times 10^{-4}$  moles) de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> y a las 48 h. de reposo se obtienen cristales de color café – naranja, los cuales disuelven en MeOH y se colocan en una cámara de difusión con éter y precipitan cristales de buenas propiedades para difracción de Rayos – X:

Caracterización:

I.R.: 3425.18, 3051.76, 2917.31, 1650.01, 838.64, 556.92

Espectro de masas: 1408, 1392, 1375, 1249, 1228, 659, 643, 585.

### 4.3.2.3 Síntesis por hormado:



Se disuelve 0.01641g ( $1 \times 10^{-4}$  moles) de dialdehído en MeOH y se calienta a  $50^{\circ}\text{C}$ , se agregan  $20\mu\text{L}$ . de  $\text{NEt}_3$  y la reacción se torna amarillo intenso, se agrega 0.029g ( $1 \times 10^{-4}$  moles) de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  y adquiere un color ligeramente verdoso. Se deja reaccionar 30 min. y se agrega 44mg ( $1.919 \times 10^{-4}$  moles) de 2-(difenilfosfino)etilamina y se torna café – anaranjado, después de 30 min. se agregan 0.326g de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ( $2 \times 10^{-4}$  moles) y se obtienen polvos nítidos color naranja. Se disuelven en MeOH y se colocan en una cámara de difusión obteniéndose cristales de características adecuadas para difracción de Rayos – X.

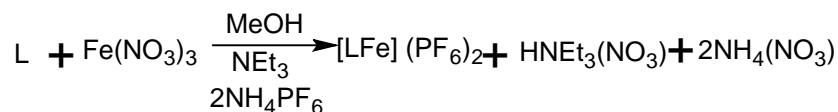
Caracterización:

I.R.: 3428.80, 2924.30, 1626.80, 1478.76, 837.47, 557.10.

Espectro de masas: 1007, 785, 703, 660, 649, 154.

### 4.3.3 Compuestos de $\text{Fe}^{3+}$ :

#### 4.3.3.1 Síntesis directa:



Se disuelve 0.0656 g ( $4 \times 10^{-4}$  moles) de 2,6-diformil-4-metilfenol previamente disuelto en MeOH en un matraz Erlenmayer de 50 mL. y se deja en agitación por 30 min. posteriormente se agregan 0.1834g ( $8 \times 10^{-4}$  moles) de 2-(difenilfosfino)etilamina y se deja agitar por 30 min. después de transcurrir este tiempo se le agregan  $33\mu\text{L}$ . de  $\text{NEt}_3$  y se agregan lentamente 0.1616g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ( $4 \times 10^{-4}$  moles) previamente disuelto en MeOH y finalmente se agregan 0.2608g ( $1.6 \times 10^{-3}$  moles) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  y se deja reaccionar por 45 min.

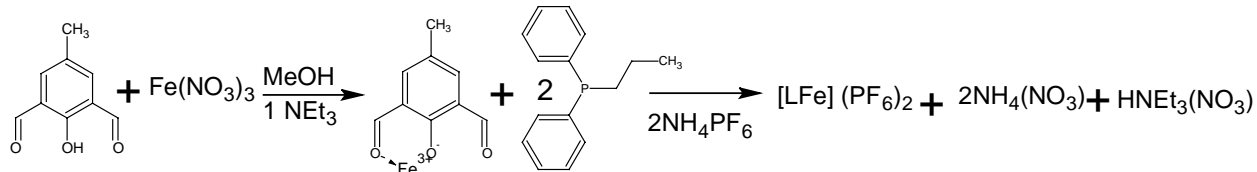
Se obtiene un precipitado de color naranja que corresponde a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y se filtra, a las aguas madres de color morado se concentran y se obtiene un pp. color morado que al ponerse en difusión precipita un polvo morado y en la parte superior se observa formación de un aceite blanco de mal olor.

Caracterización:

I.R. 3378.28, 1622.97, 1384.0, 842.39, 558.20.

Espectroscopía de masas: 987, 659, 641.

#### 4.3.3.2 Síntesis por hormado:



Se disuelven 0.0196g ( $8 \times 10^{-4}$  moles) de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en 10 mL. de MeOH en un matraz Erlenmayer de 50 mL. y se agitan con ligero calentamiento, en un vaso pp. Se disuelve 0.0656g ( $4 \times 10^{-4}$  moles) de 2,6-diformil-4-metilfenol en 10 mL. de MeOH y se agrega al matraz por goteo y la solución se torna morado muy intenso, se agrega 31 $\mu\text{L}$ . de  $\text{NEt}_3$  en el matraz y desprende vapores al contacto con la solución. Se agrega posteriormente 0.1834 g ( $8 \times 10^{-4}$  moles) de 2-(difenilfosfino)etilamina y se colocan 0.01956g de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  en una primera etapa y posteriormente se agregan 0.1304g más  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  debido a que se requiere un exceso para poder garantizar la precipitación.

Se deja reposar la reacción y se filtra, se obtiene un pp. Negro – morado muy nítido que en difusión y diferentes disolventes se precipita en forma de agujas, no siendo posible la difracción de Rayos – X.

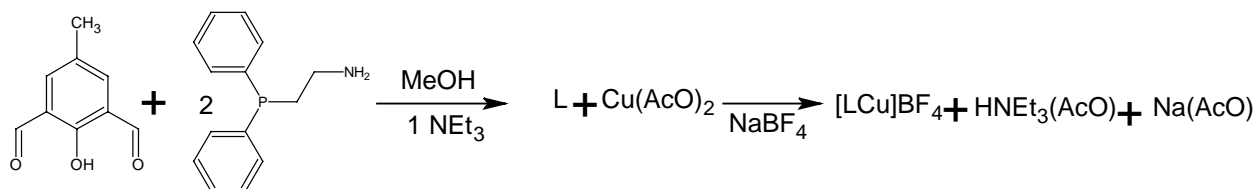
Caracterización:

I.R.: 3649.30, 3433.30, 3062.29, 2933.77, 1618.00, 840.21, 557.91.

Espectroscopía de masas: 1041, 915, 860, 641, 462, 447, 430.

#### 4.3.4 Compuestos de $\text{Cu}^{2+}$ :

##### 4.3.4.1 Síntesis con el ligante recién preparado:



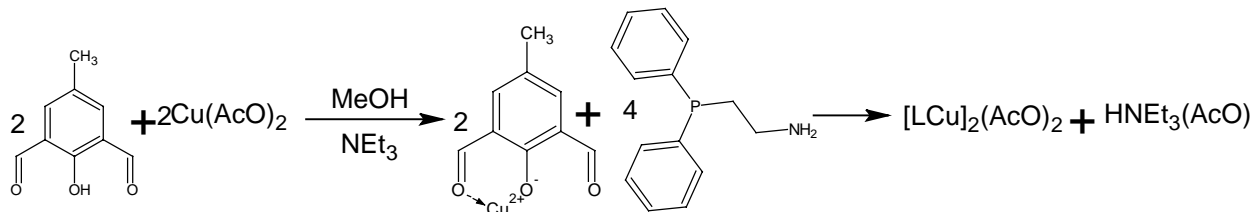
Se disuelven 0.178g ( $1.02 \times 10^{-4}$  moles) de 2,6-diformil-4-metilfenol en MeOH y se agregan 0.051g de 2-(difenilfosfino)etilamina y se deja reaccionar; se agrega 31 $\mu\text{L}$ . de  $\text{NEt}_3$  y se deja reaccionar por 30 min. y se agregan 0.02g ( $1.09 \times 10^{-4}$  moles) de  $\text{Cu}(\text{AcO})_2$  disueltos en 20 mL. de MeOH, se deja reaccionar y la sol. se torna de color verde – amarillo – rojo y quedando al final en verdoso, después de 30 min. de agrega 0.0363g ( $3.2 \times 10^{-4}$  moles) de  $\text{NaBF}_4$  y se obtiene un polvo de color ambas muy soluble en MeOH, EtOH.

Caracterización:

I.R.: 3480, 3341.05, 3293.89, 3050.11, 2910.56, 1635.36, 1055.90, 694.77.

Espectroscopía de masas: 711, 665, 6448, 585.

#### 4.3.4.2 Síntesis por templado sin precipitante:



Se disuelven 0.0656g ( $4 \times 10^{-4}$  moles) de 2,6-diformil-4-metilfenol en MeOH. Se agregan 0.0726 g ( $4 \times 10^{-4}$  moles) de  $\text{Cu}(\text{AcO})_2$  disuelto en MeOH y 20  $\mu\text{L}$ . de  $\text{NEt}_3$  y se deja reaccionar tornándose la solución de color verde – amarillo y después de 5 min. en anaranjado.

Posteriormente se agregan 0.1834g ( $8 \times 10^{-4}$  moles) de 2-(difenilfosfino)etilamina y se deja reaccionar por 30 min.. Al finalizar la reacción se filtra y se obtiene un precipitado café verdoso (chicloso) el cual al lavarlo con éter se obtiene un precipitado más en forma de polvo del mismo color.

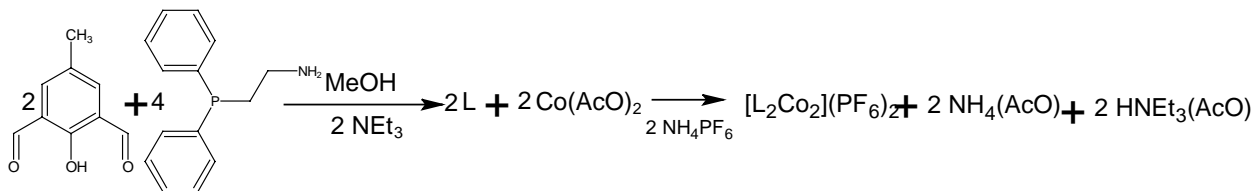
Caracterización:

I.R.: 3416.56, 2915.56, 1627.47, 1119.66, 695.37

Espectroscopía de masas: 771, 743, 680.

#### 4.3.5 Compuestos de $\text{Co}^{2+}$ :

##### 4.3.5.1 Síntesis directa:



Se disuelve 0.018g ( $1.09 \times 10^{-4}$  moles) de 2,6-diformil-4-metilfenol en MeOH en un matraz Erlenmeyer y se agrega 0.055g ( $2.18 \times 10^{-4}$  moles) de 2-(difenilfosfino)etilamina, se deja reaccionar al menos por 30 min. a continuación se agregan 20 $\mu\text{L}$ . de  $\text{NEt}_3$  y se deja reaccionar 5 min. y se agregan 0.0273g ( $1.09 \times 10^{-4}$  moles) de  $\text{Co}(\text{AcO})_2$  y después de 30 min. se agregan 0.0552g de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  y se deja enfriar.

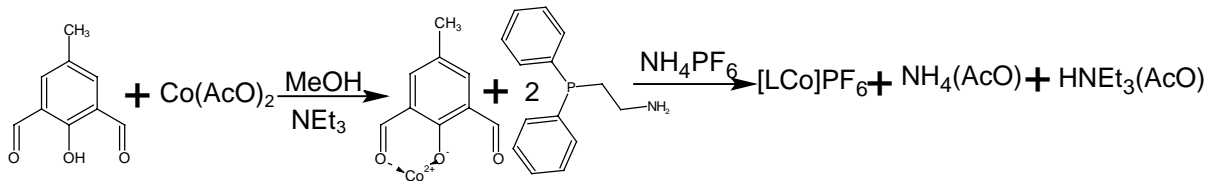
Se obtiene un precipitado color verde militar (0.05g) el cual se disuelve en MeOH y se pone en difusión en una cámara con éter y se obtienen cristales color verde pero inestables al aire y descomponiéndose en la difracción de Rayos – X debido a la radiación, y por lo tanto no es posible caracterizar por difracción de Rayos – X de monocristal.

Caracterización:

I.R.: 3415.59, 3050, 2921.68, 1629.93, 840.45, 557.56

Espectroscopía de masas: 1261, 825, 662.

#### 4.3.5.2 Síntesis por hormado:



Se disuelve 0.065 g ( $4 \times 10^{-4}$  moles) de 2,6-diformil-4-metilfenol en MeOH y se pone en agitación y calentamiento ( $50^\circ\text{C}$ ) y se agrega  $31\mu\text{L}$ . de  $\text{NEt}_3$ , después de 10 min. se agregan 0.199g ( $8 \times 10^{-4}$  moles) de  $\text{Co}(\text{AcO})_2$  se deja reaccionar por 30 min. Se agrega 1.834 g ( $8 \times 10^{-4}$  moles) de 2-(difenilfosfino)etilamina y se deja por 30 min.; a continuación se agregan 0.195g ( $1.2 \times 10^{-3}$  moles) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  y se deja reaccionar por 40 min.

Se concentra y se obtiene un pp color café.

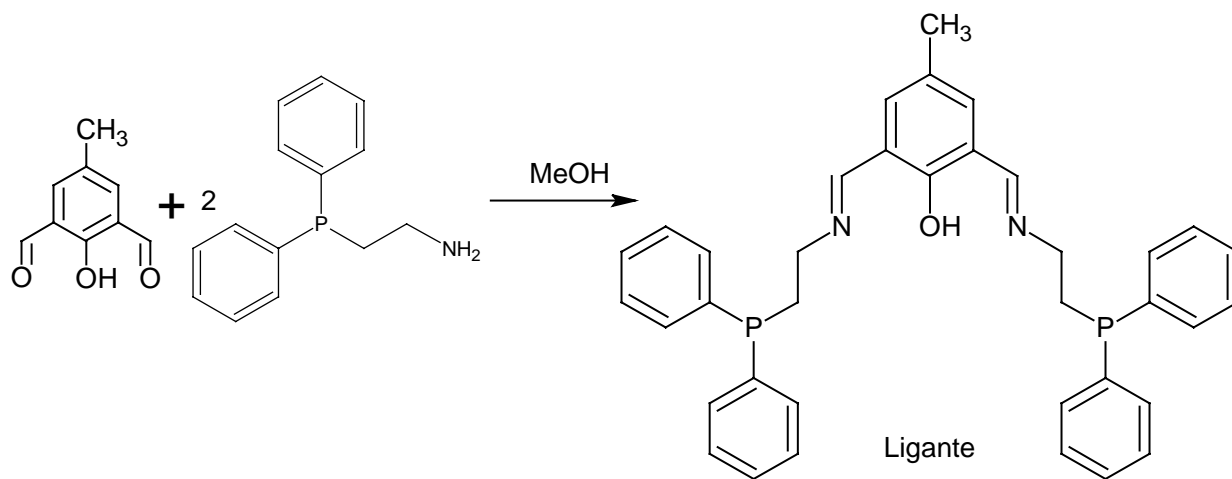
Caracterización:

I.R.: 3429.6, 3057.69, 2923.82, 1632.17, 842.26, 558.05.

Espectroscopía de masas: 825.

## 5. Resultados y discusión:

Para poder sintetizar el ligante se requiere principalmente de dos materias primas como se ilustra en el esquema de reacción:

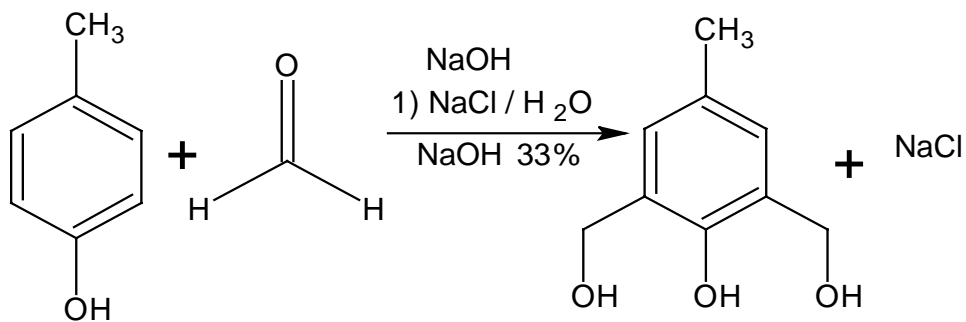


### 5.1 Caracterización de las Materias Primas:

La caracterización se llevó a cabo por las técnicas de espectroscopía de I. R.; de Masas; R. M. N.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ; Análisis Elemental y difracción de Rayos - X .

#### 5.1.1 Caracterización de 2,6-diformil-4-metilfenol.

##### 5.1.1.1 Caracterización del 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol:





Espectro de I. R.(Fig. 33):

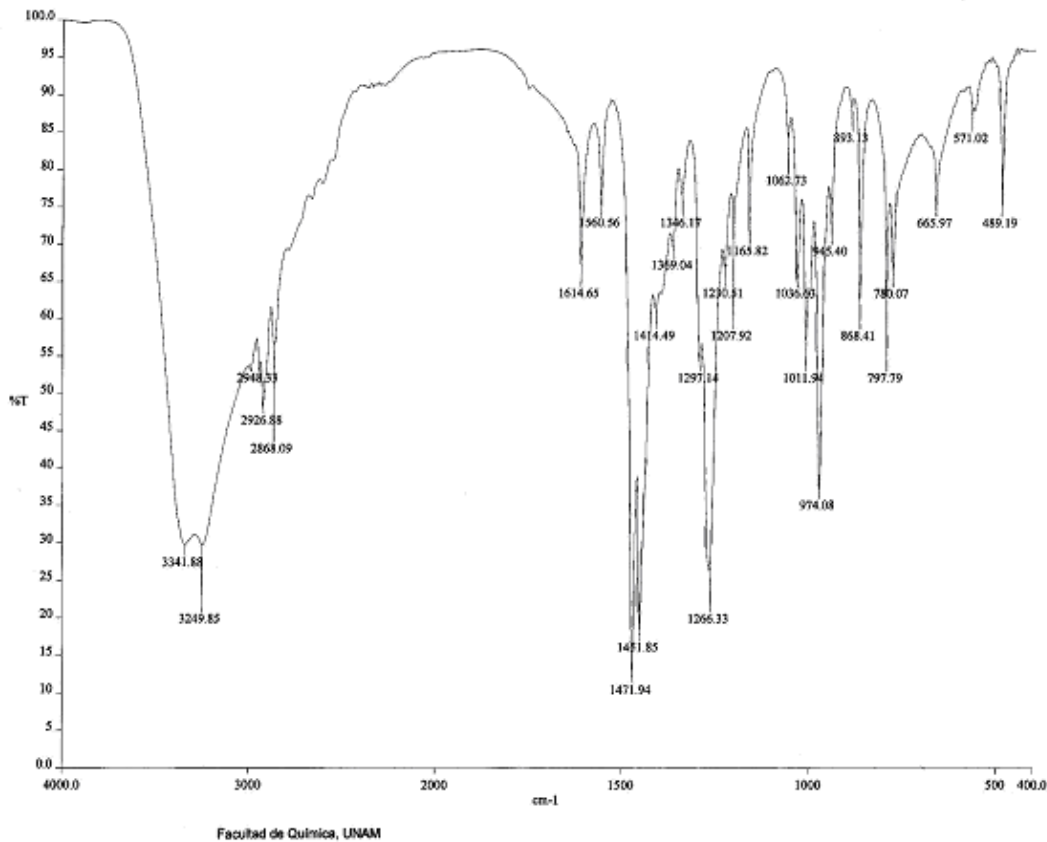


Fig. 33 Espectro de I.R. de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol.

En el espectro anterior de I.R. se aprecian las vibraciones siguientes:

Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3341, 3249	R-OH
2926, 1560	R-CH <sub>3</sub>
2868, 1451	R-CH <sub>2</sub>
Múltiples señales	Región de aromáticos

Se observa una absorción ancha correspondiente a -OH en 3341, 3249, en 2926 se observa la señal correspondiente a CH<sub>3</sub>, en 2868 las señales asociadas a CH<sub>2</sub>, se observan también una diversidad de absorciones en la región de aromáticos, lo cual complica establecer el patrón de sustitución.

El espectro de R.M.N. <sup>1</sup>H (Fig. 34):

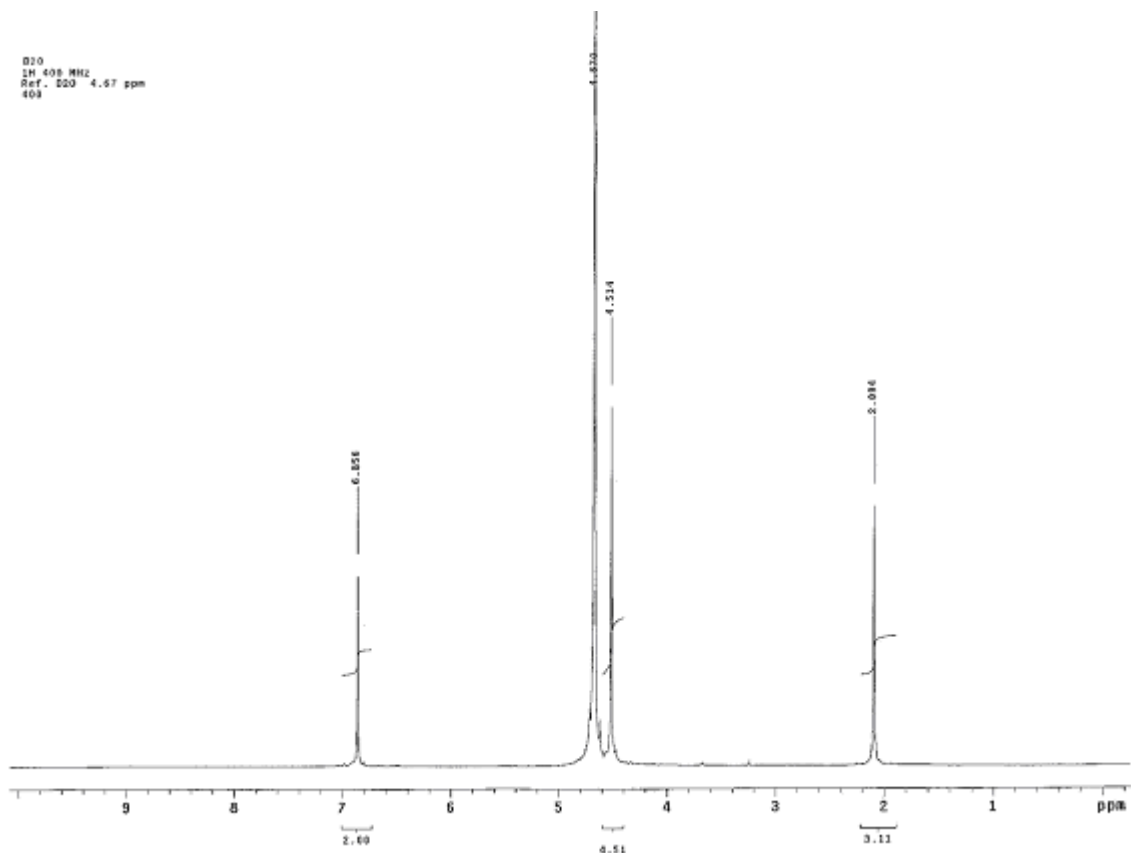


Fig. 34 Espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol.

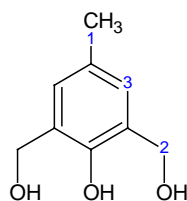


Fig. 35 Correlación de asignaciones.

R.M.N.  $^1\text{H}$  se observan las siguientes señales.

Desplazamiento químico (p.p.m.)	Multiplicidad	Integral	Asignación:
2.094	S	3.11 (3)	1
4.514	S	4.51 (4)	2
6.856	S	2.00	3

En 2.094 p.p.m. se observa una señal que integra para 3 protones los cuales corresponden al  $\text{CH}_3$  del cresol, en 4.514 p.p.m. se observa una señal correspondiente a los protones del C de  $\text{R-CH}_2\text{-OH}$ , los cuales integran para 4 protones; en 6.856 se observa una señal que integra para 2 protones, que corresponden a protones del anillo aromático en posición 3 y 5.

Se esperarían señales correspondientes a los  $\text{R-OH}$ , pero debido a que el disolvente utilizado es  $\text{D}_2\text{O}$ , éste interactúa con el compuesto y desplaza los hidrógenos de los alcoholes sustituyéndolos por deuterio.

Espectro de R. M. N.  $^{13}\text{C}$  (Fig. 36):

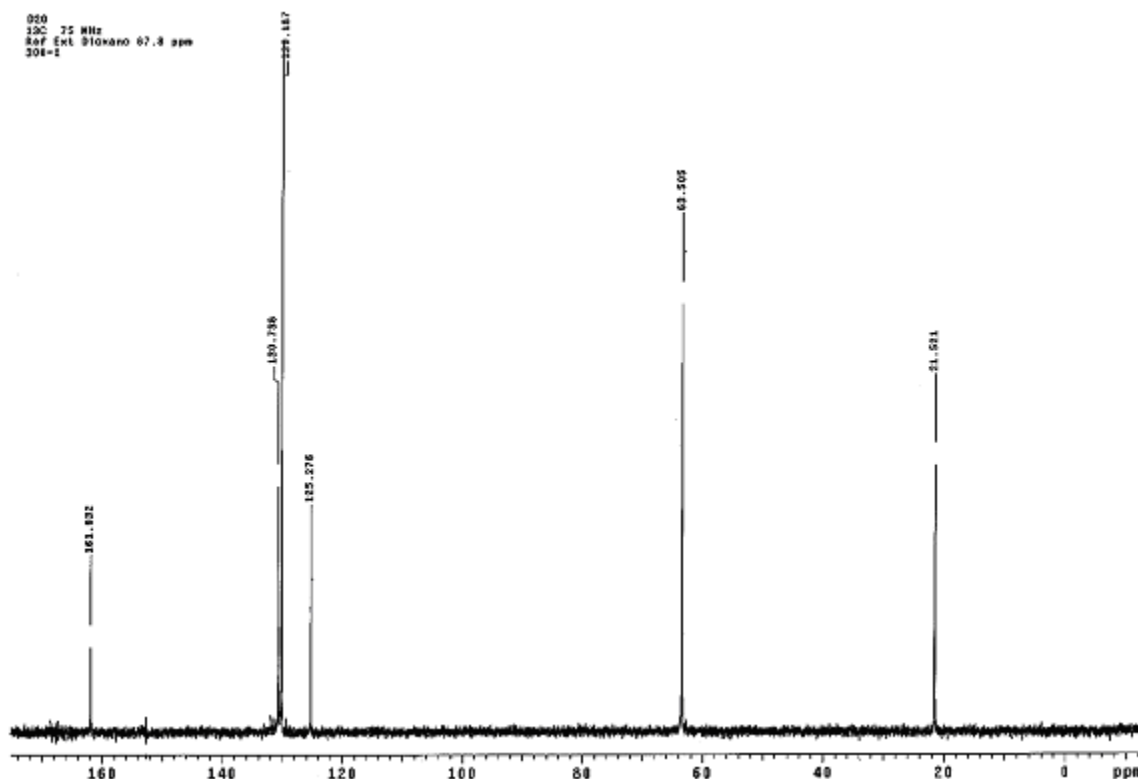


Fig. 36 Espectro de R. M. N.  $^{13}\text{C}$  de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol

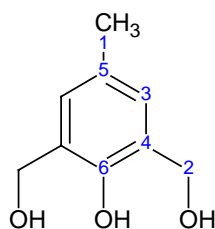


Fig. 37 Correlación de asignaciones de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol

Desplazamiento químico (p. p. m.)	Asignación
21.521	1
63.505	2
125.276	3
130.187	4
130.738	5
161.932	6

Se observan 6 señales. En 21.521 p.p.m. la señal corresponde al  $\text{CH}_3$  del cresol, en 63.505 se observa la señal de los C de  $\text{R-CH}_2\text{-OH}$ , en 125.276 se observan las señales de los C aromáticos en posiciones 3 y, en 130.187 se observa la señal de los C en posición 2 y 6 los cuales

están sustituidos por el hidroximetilo, y finalmente se aprecia la señal correspondiente al C unido al OH del fenol en 161.932 p.p.m.

Para complementar los análisis se hace la espectroscopía de masas la cual presenta los siguientes resultados:

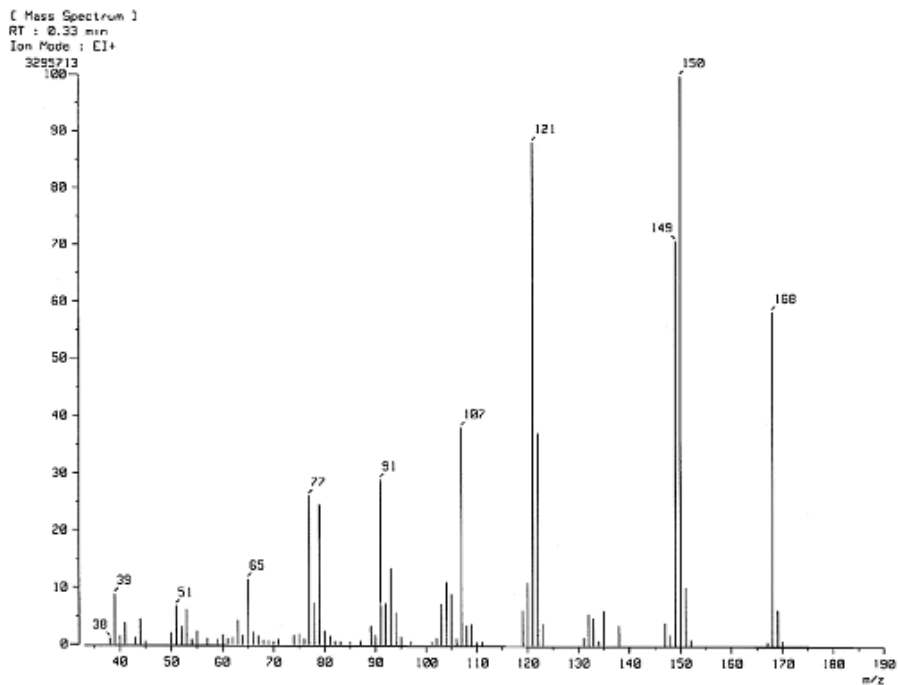


Fig. 38 Espectro de masas de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol

Se obtienen los resultados siguientes:

Fragmento (m/z)	Asignación	Fragmento (m/z)	Asignación
168		91	
150		78	
121		65	
107		51	

Por medio de los análisis realizados se concluye que el compuesto obtenido es el deseado: 6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol es el obtenido.

La fórmula desarrollada del compuesto obtenido es la siguiente:

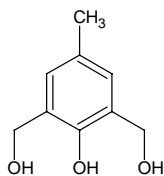
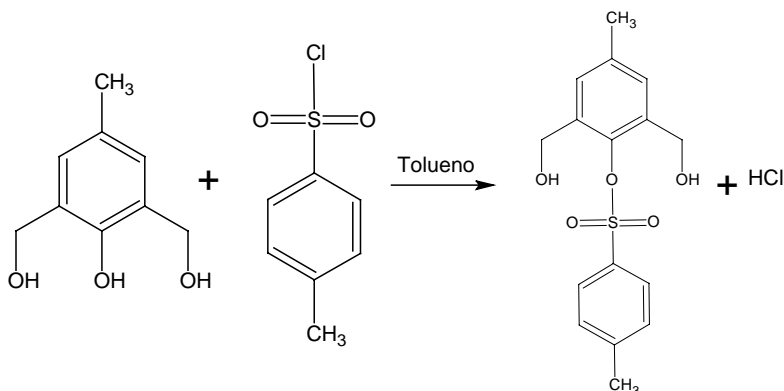


Fig. 39. 2-6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol

### 5.1.1.2 Síntesis de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato



Los resultados de la caracterización del producto fueron los siguientes; Espectro de I. R. (Fig. 40).

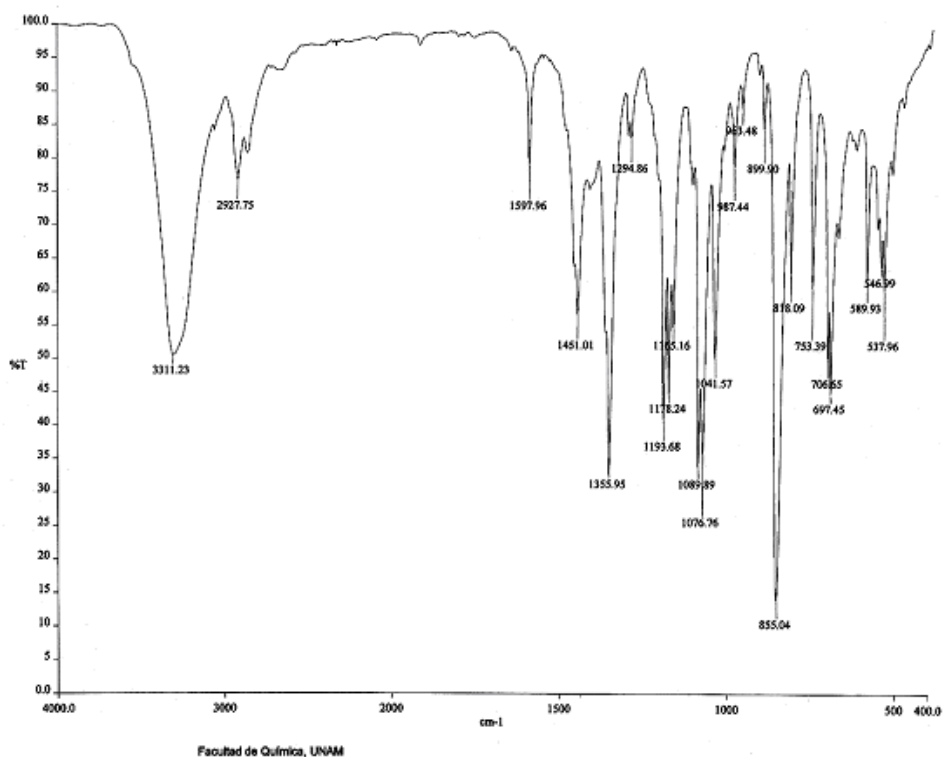


Fig. 40 Espectro de I.R. de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato.

La espectroscopía de I. R. muestra las siguientes vibraciones:

Vibración (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3311.23	-OH
2927.75, 1597.96	-CH <sub>3</sub>
+2900, 1451.01	-CH <sub>2</sub>
855.04	R-S=O

La señal correspondiente a los -OH se encuentra en 3311.23, en 2927.75 la señal observada es la correspondiente a -CH<sub>3</sub>, en +2900 se observa la señal de los -CH<sub>2</sub>, en 855.04 observamos una señal intensa, la cual corresponde al R-S=O, y con la cual se confirma que el producto obtenido es el tosilado.

El espectro de R.M.N. <sup>1</sup>H (Fig. 41):

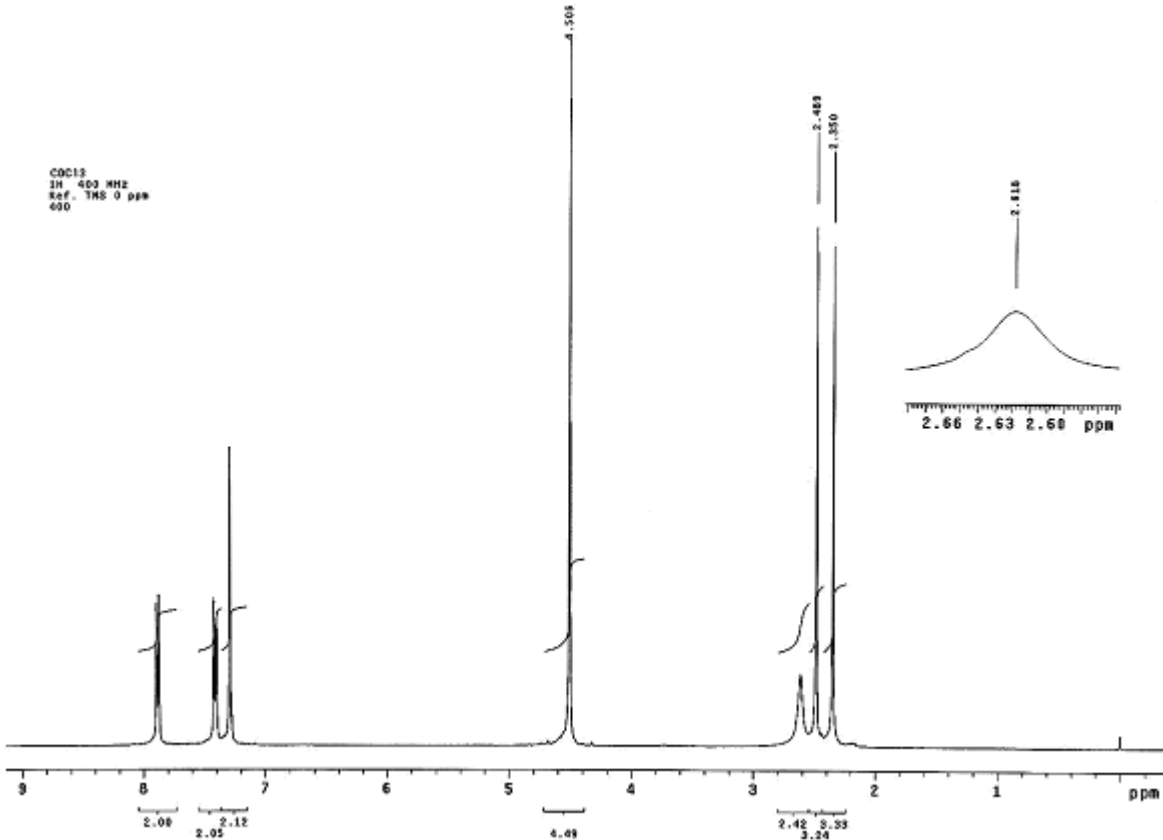


Fig. 41 Espectro de R.M.N. <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> de de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato

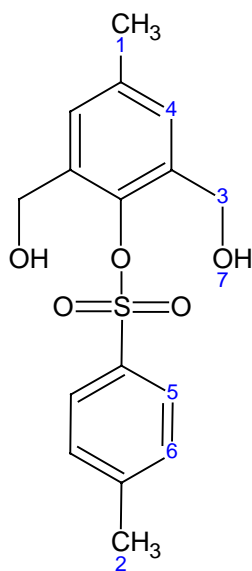


Fig. 42 Correlación de asignaciones de 2,6-bis(hidroxi metil)-4-metilfenil 4-metilbencensulfonato

Se presentan 6 señales, las cuales teóricamente son las esperadas, y siendo asociadas con:

Desplazamiento químico (p. p. m.)	Multiplicidad	Integración	Asignación
2.350	S	3.33 (3)	1
2.489	S	3.24 (3)	2
4.505	D	4.49 (4)	3
7.289	S	2.12	4
7.399	D	2.05	5,6
2.618	S	2.42	7

Se observa la señal asociada al -CH<sub>3</sub> en posición 4 del triol, CH<sub>3</sub> en posición 4 del tosilo, CH<sub>2</sub> de los alcoholes, -CH en posición 3, 4 del cresol, -CH en posición 2,6 del tosilo -CH en posición 3, 5 del tosilo.

Espectro de R. M. N. <sup>13</sup>C (Fig. 43):

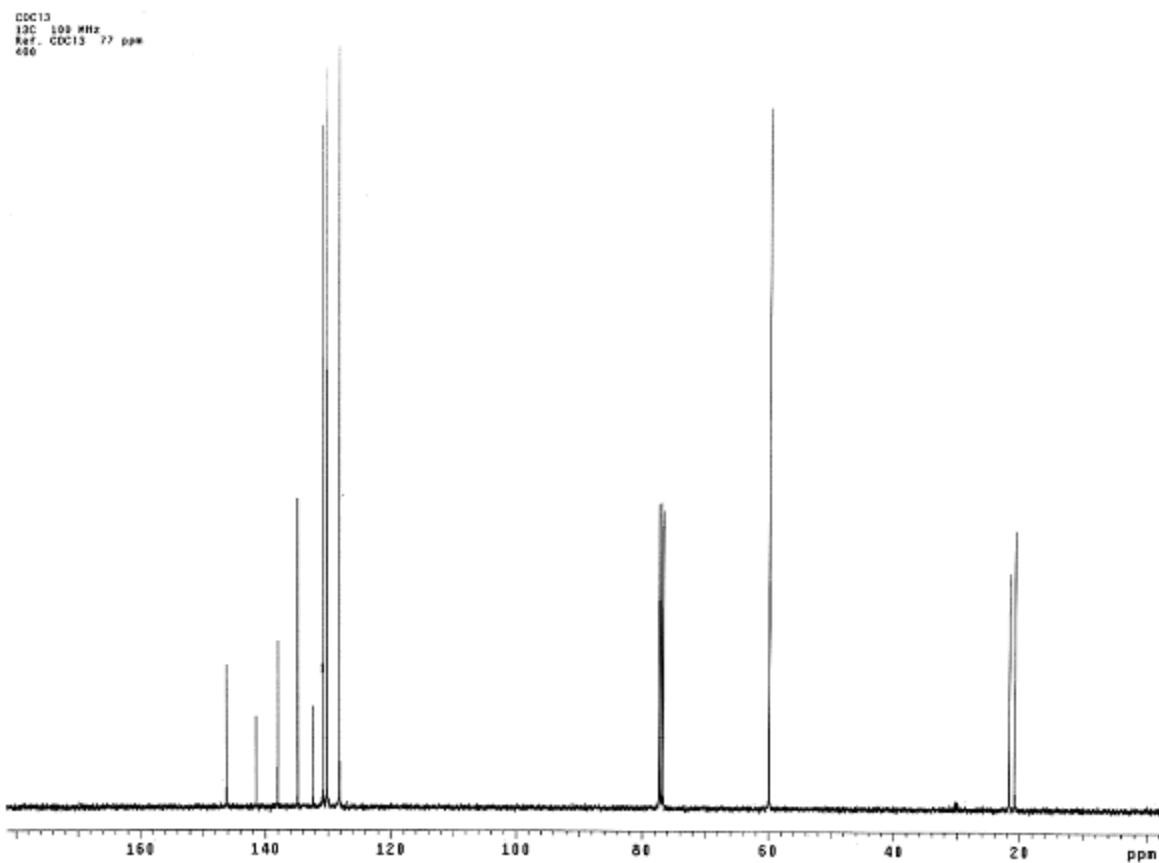


Fig. 43 Espectro de R.M.N. <sup>13</sup>C de 2,6-bis(hidroxiometil)-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato

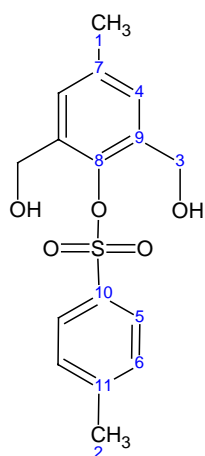


Fig. 44 Correlación de señales asociadas a 2,6-bis(hidroxiometil)-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato

Se aprecian 11 señales:

Desplazamiento químico (p. p. m.)	Asignación:	Desplazamiento químico (p. p. m.)	Asignación:
20.845	1	132.291	7



Desplazamiento químico (p. p. m.)	Asignación:	Desplazamiento químico (p. p. m.)	Asignación:
21.732	2	134.756	8
59.862	3	137.976	9
128.164	4	141.488	10
130.136	5	146.138	11
130.690	6		

La señal que se encuentra en 20.845 corresponde al C del metilo sustituyente del cresol, en 21.732 se aprecia la señal del metilo del tosilo, en 59.862 se encuentra la señal del C del hidroximetilo, en 128.164 se observa la señal de los C del triol que están en posiciones 3, 5; así mismo, en 130.136 se ve una señal la cual corresponde al C en posición 2, 6 del tosilo, en 130.690 se observa la señal correspondiente al C en posición 3, 5 del mismo, en 132.291 la señal es asociada al C en posición 4 del triol, mientras que 134.756 al C en posición 1 del mismo, en 137.976 se encuentra la señal del C en 2, 6 del triol, en 141.488 se ve la señal del C en posición 4 del tosilo, en 146.138 se asocia la señal del C en posición 1 del tosilo.

En conjunto con todos los análisis realizados se confirma que el producto obtenido es el siguiente:

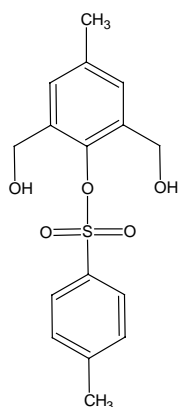
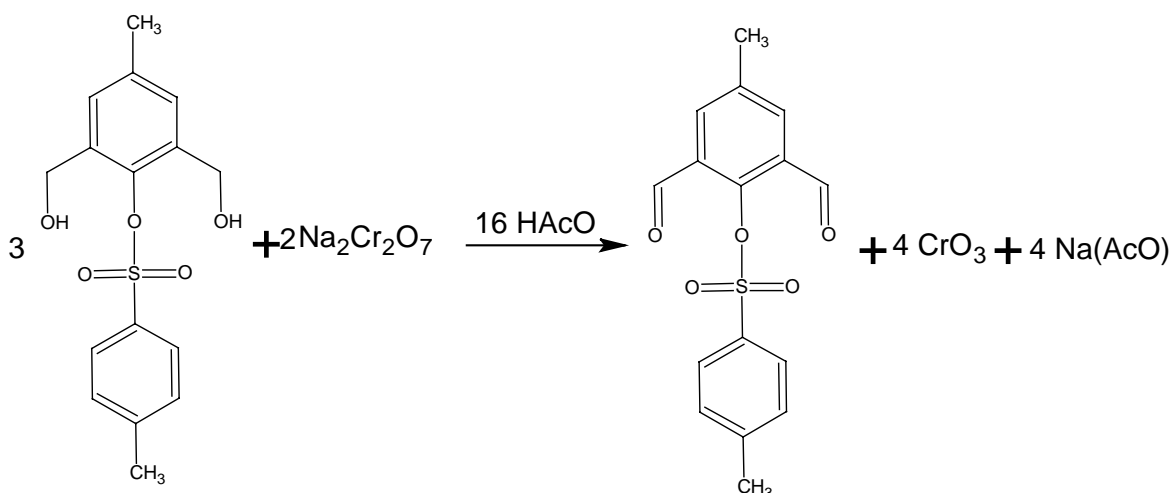


Fig. 45 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato

#### 5.1.1.2 Síntesis de 2,6-diformil-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato.



Resultados de los análisis del compuesto obtenido:

Espectro de I. R. (Fig. 46):

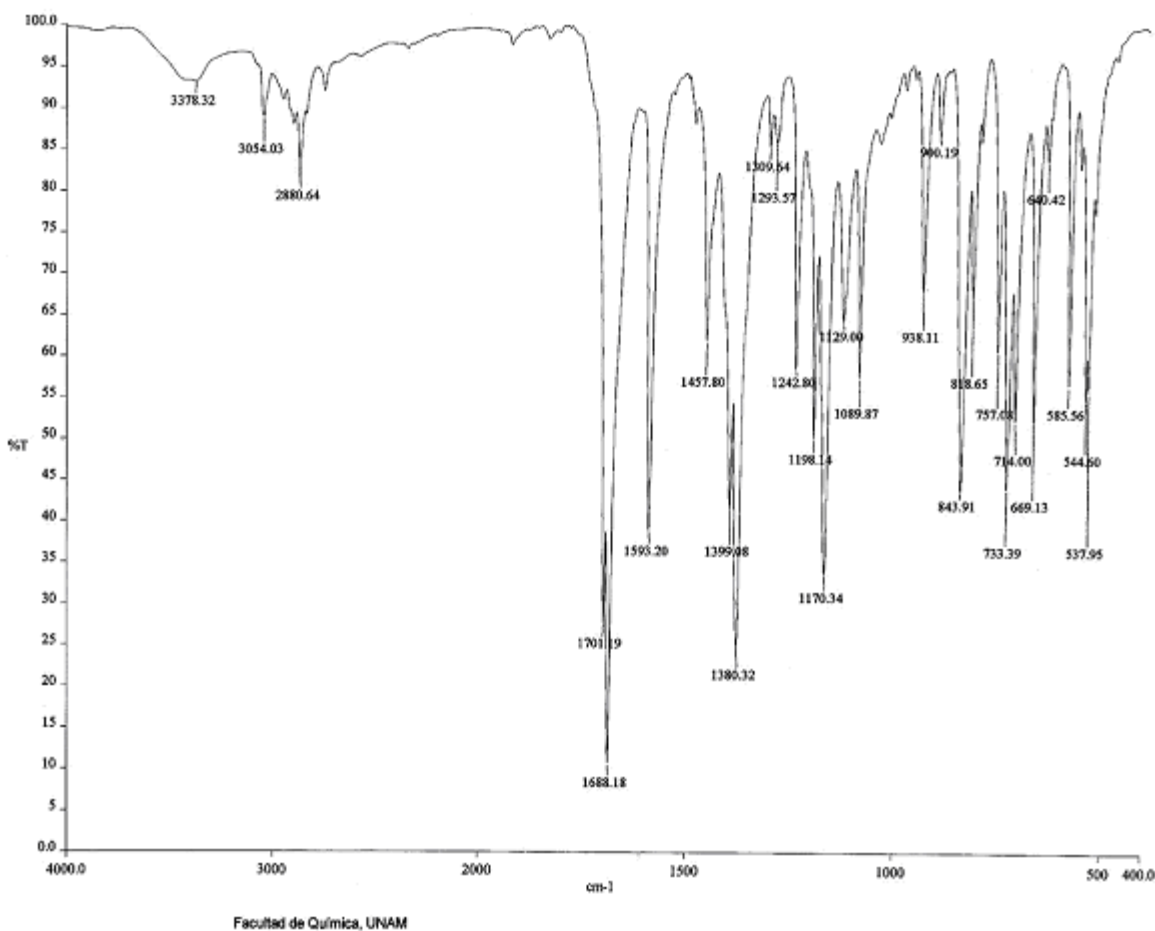


Fig. 46 Espectro de I.R. de 2,6-diformil-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato

Vibración (cm <sup>-1</sup> ):	Asignación:
3378.32	O-tos
3054.03, 1688.18	C=O
2750 resonancia de Fermi	CH <sub>2</sub>
843.91	S-O
1593	CH <sub>3</sub> .

El espectro de I.R. presenta las siguientes señales: 3378.32 se observa la vibración asociada al enlace O-tos, en 3054.03, 1688.18 las vibraciones de C=O, en 2880.64 (se observa la resonancia de Fermi cercano a 2750 del C=O), en 843.91 se aprecia la señal correspondiente a la vibración S-O, en 1593 la señal observada es la asociada a CH<sub>3</sub>.

Espectro de RMN. <sup>1</sup>H (Fig. 47):

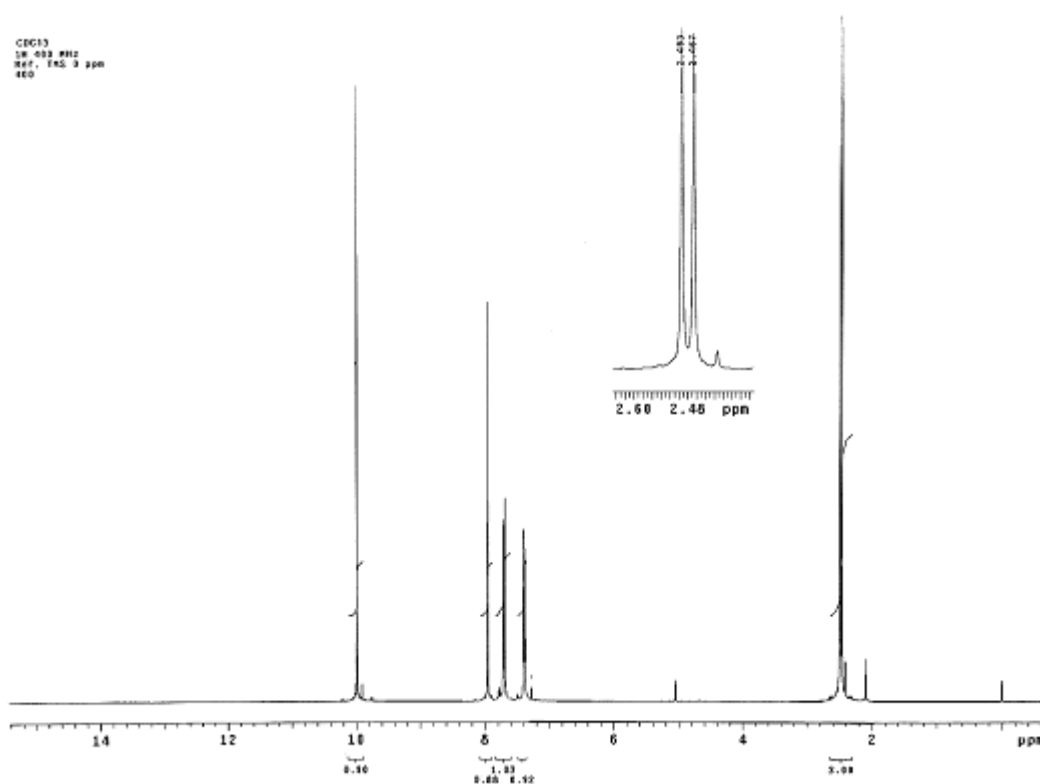


Fig. 47 Espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de 2,6-diformil-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato

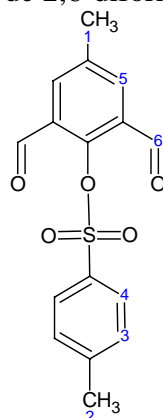


Fig. 48 Correlación del espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  de 2,6-diformil-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato

En R.M.N.  $^1\text{H}$  se observan 6 señales

Desplazamiento químico (p. p. m.)	Multiplicidad	Integración	Asignación
2.467	S	3	1
2.493	S	3	2
7.400	D	2	3
7.718	D	2	4
7.958	S	2	5
9.989	S	2	6

Se observan 6 señales: las primeras 2 corresponden a  $-\text{CH}_3$  la 1ª al cresol y la 2ª al  $\text{CH}_3$  del tosilo, la siguiente serie de señales observadas es la de los protones aromáticos del tosilo; la señal siguiente que se observa corresponde al H del C aromático no sustituido que esta en posición 3 y 5, por último se observa la señal correspondiente al protón del carbonilo  $-\text{COH}$ .

Espectro de R. M. N.  $^{13}\text{C}$  (Fig. 49):

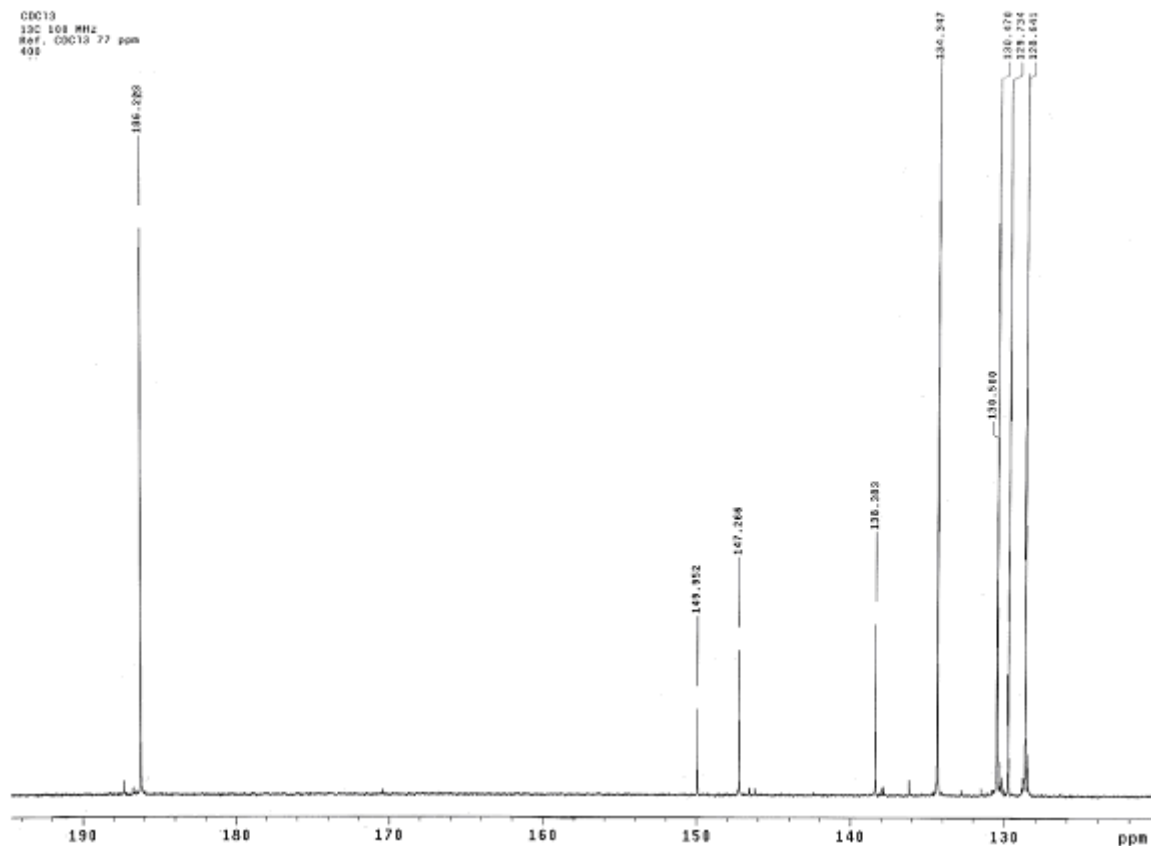


Fig. 49 Espectro de R. M. N.  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  de 2,6-diformil-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato.

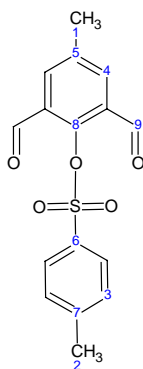


Fig. 50 Correlación de asignaciones de 2,6-diformil-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato

Desplazamiento químico (p. p. m.)	Asignación	Desplazamiento químico (p. p. m.)	Asignación
130.470	4	147.266	7
130.500	5	149.952	8
138.383	6	186.203	9

Las señales observadas en espectro de R. M. N.  $^{13}\text{C}$  son las siguientes: en 130.470 es la señal correspondiente al C del anillo del triol en posiciones 3 y 5, el cual tampoco se encuentra sustituido, en 130.500 el C del anillo del triol en posición 4, en 138.383 se observa la señal del C sustituido con C-S-R, en 147.266 corresponde a la señal del C en posición 4 del anillo del tosilo en 149.952 se observa la señal del C en posición 1 del cresol; y finalmente apreciamos la señal correspondiente al C del aldehído en 186.203 debido a que el O del aldehído provoca que la señal se presente a campo más bajo.

Se concluye que el compuesto obtenido es el siguiente:

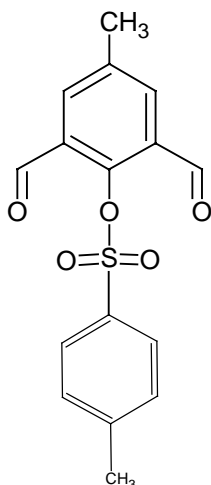
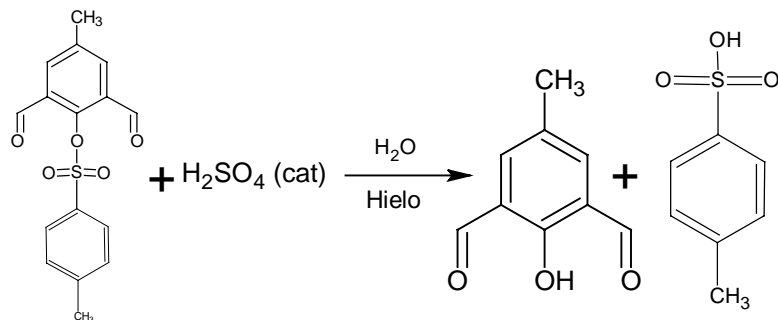


Fig. 51 2,6-diformil-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato

### 5.1.1.3 Síntesis del 2,6-diformil-4-metilfenol:



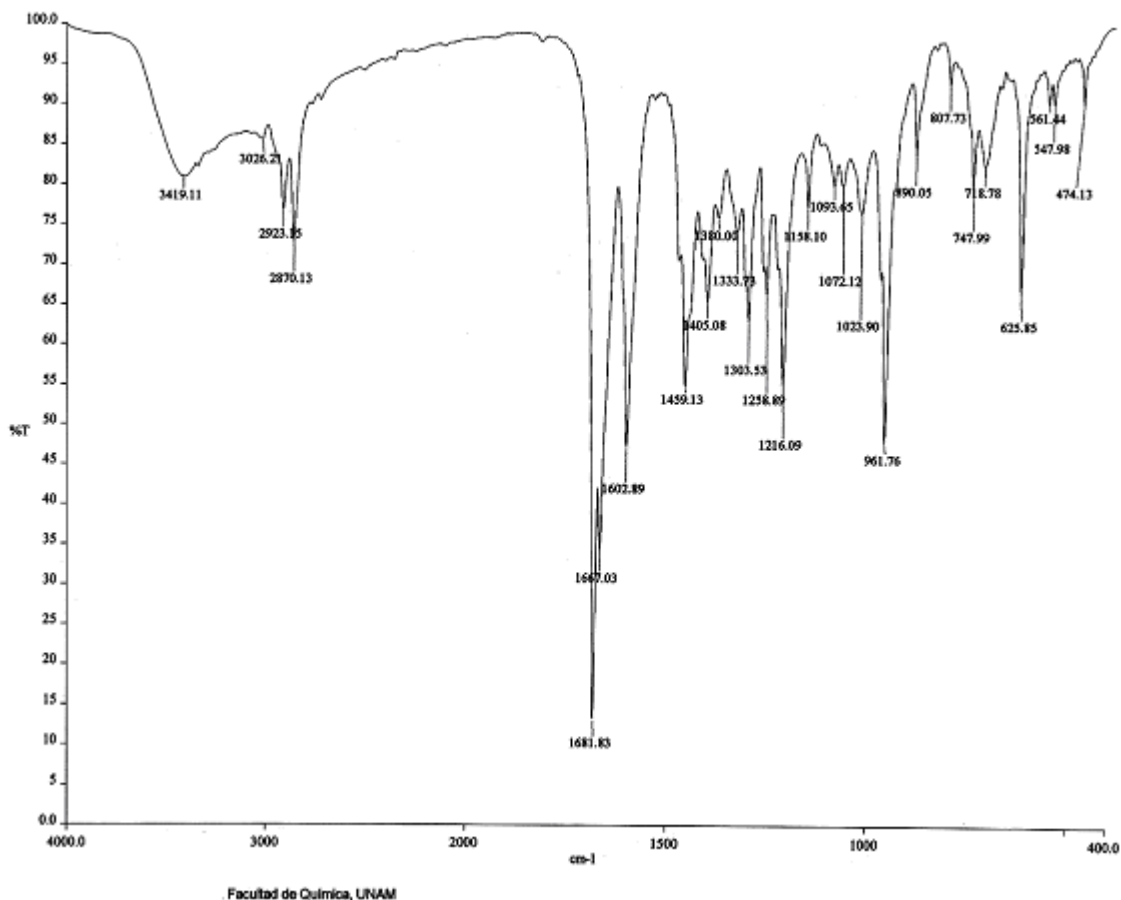


Fig. 52 Espectro de I.R. de 2,6-diformil-4-metilfenol

El espectro de I.R. muestra las siguientes vibraciones:

Vibración (cm <sup>-1</sup> )	Asignación:
3419.11	R-OH
2923.15	R-CH <sub>3</sub>
2870.17, 1459.13	R-CH <sub>2</sub>
3026.21, 1681.33	R-C=O

En 3419 la señal correspondiente a a vibración de -OH, en 2923 la asociada a -CH<sub>3</sub>; en 2870 y 1459 las vibraciones asociadas a -CH<sub>2</sub>, así como la confirmación de éste; y finalmente en 3026, 1681 se observa la correspondiente al grupo carbonilo -C=O con lo cual se cuenta con una primera aproximación al producto resultante, siendo descartado el tosilo.

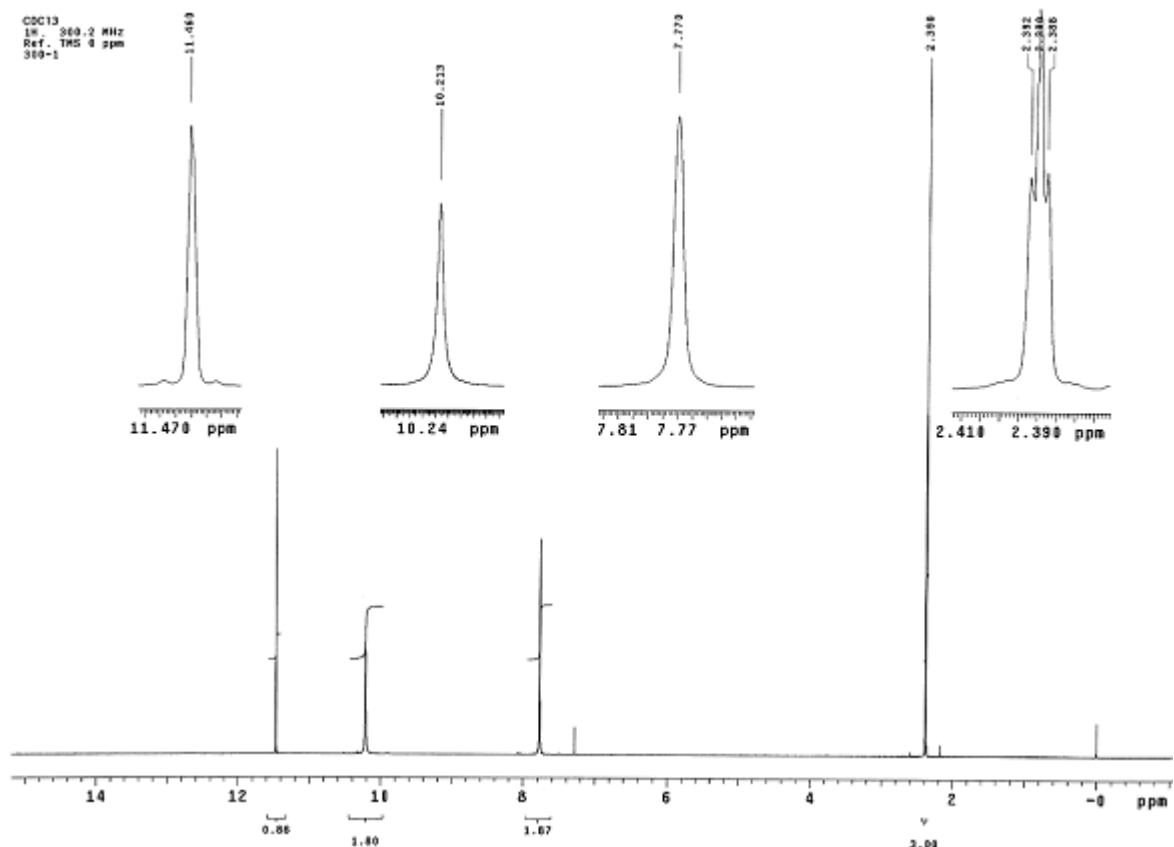


Fig. 53 Espectro de R. M. N.  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de 2,6-diformil-4-metilfenol

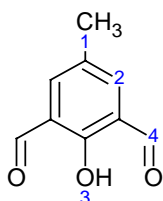


Fig. 54 Correlación de señales de 2,6-diformil-4-metilfenol

En el espectro de R. M. N. de  $^1\text{H}$  se observan las siguientes señales

Desplazamiento químico (p. p. m.)	Multiplicidad	Integra para	Asignación
2.39	S	3	1
7.769	S	2	2
11.462	S	1	3
10.211	S	2	4

En 2.39 se observa la señal del  $\text{CH}_3$ , la cual sale en campo alto debido al ambiente químico que lo rodea, el cual es poco electronegativo a comparación de otros ambientes en la misma molécula, la señal integra para 3 protones; Se observa también la señal asociada al CH en posición 3 y 5 en 7.769 y que integra la señal para 2; uno de los grupos con mayor ambiente electronegativo corresponde al OH el cual se observa en 11.462 e integra para 1 protón; en un

ambiente electronegativo también en la molécula corresponde al del aldehído (CHO) el cual aparece en 10.211 es decir en campo bajo e integra para 2 protones; podemos establecer en éste momento una fórmula única, pero es necesario poder asegurar mediante otros análisis la fórmula del producto.

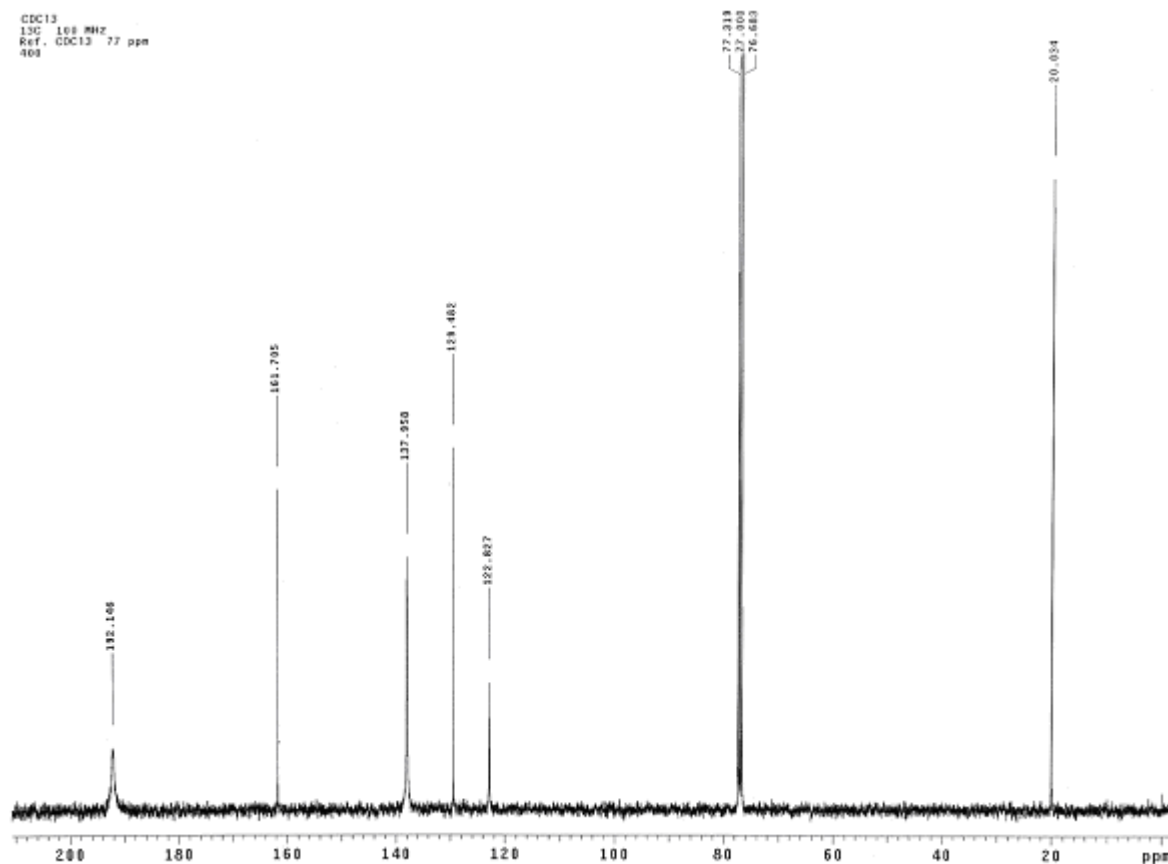


Fig. 55 Espectro de R.M.N.  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  de 2,6-diformil-4-metilfenol

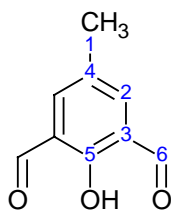


Fig. 56 Correlación de señales de 2,6-diformil-4-metilfenol

El espectro de  $^{13}\text{C}$  nos muestra las siguientes señales:

Desplazamiento químico (p. p. m.)	Asignación:	Desplazamiento químico (p. p. m.)	Asignación:
20.03	1	137.95	4
122.82	2	161.7	5
129.48	3	192.14	6



En 20.03 se observa la señal del C más desprotegido, el cual corresponde al CH<sub>3</sub> del cresol; en 122.82 se observa la señal de los CH del anillo que no tienen sustitución, en 129.48 se observa la señal del C que tiene el grupo carbonilo como sustituyente, en 137.95 se observa la señal correspondiente al C que está sustituido por el CH<sub>3</sub>, en 161.7 la señal asociada es al C que está unido al OH del fenol, finalmente en 192.14 la señal se asocia al C del carbonilo.

Para poder observar la pureza y como un análisis de muy alta sensibilidad se realiza el análisis elemental teniendo los siguientes resultados:

Elemento	Experimental	Teórico
N	.006	0
C	65.7	65.85
H	5.03	4.91

Siendo mínimo el porcentaje de error podemos afirmar que corresponde al producto esperado.

El rendimiento total de la reacción, es decir desde el cresol hasta el dialdehído es de 34.15%.

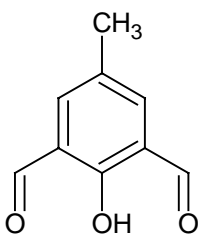
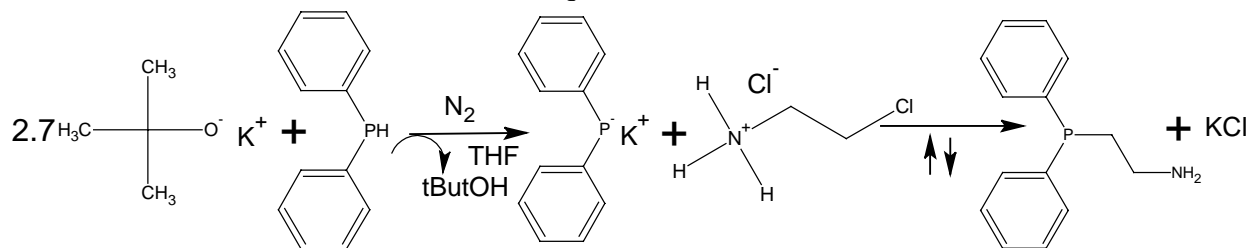


Fig. 57 2,6-diformil-4-metilfenol

### 5.1.2. Síntesis de la 2-(difenilfosfino)etilamina:

La reacción se ilustra mediante el esquema mostrado a continuación:



El compuesto previamente ilustrado es la 2ª parte del ligante o bien los brazos colgantes, el cual es necesario para poder obtener la base de Schiff.

El producto obtenido es un aceite muy viscoso de olor desagradable, de color amarillo translúcido casi transparente el cual con el aire y con la luz se oscurece haciendo notoria su descomposición.

Los análisis realizados consisten en R.M.N. <sup>1</sup>H, R.M.N. <sup>31</sup>P y espectroscopía de masas.

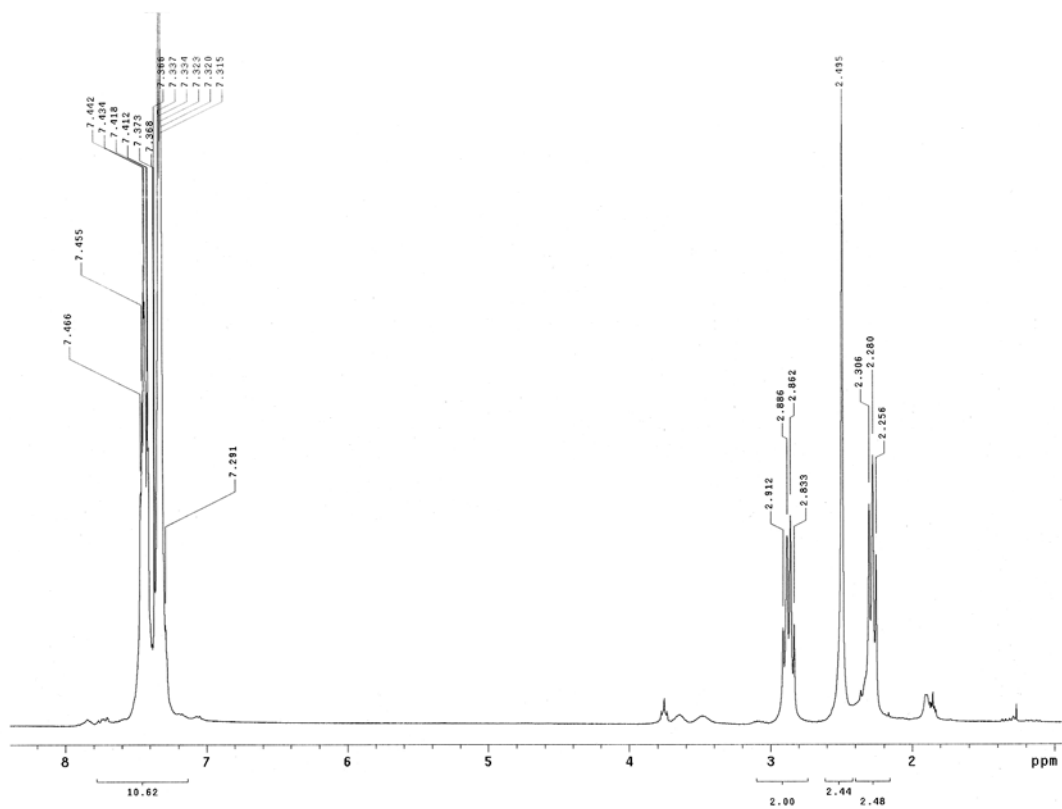


Fig. 58 Espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de 2-(difenilfosfino)etilamina.

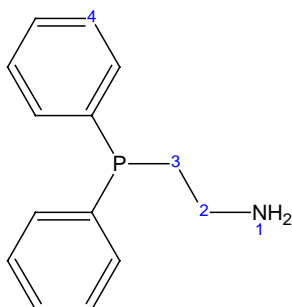


Fig. 59 Correlación de señales del espectro de 2-(difenilfosfino)etilamina.

Por medio del espectro de  $\text{RMN } ^1\text{H}$  se obtiene los siguientes resultados:

Desplazamiento químico (p.p.m.)	Multiplicidad	Integración	Asignación
2.306 – 2.256	M	2.48	2
2.495	S	2.44	1
2.912 – 2.883	M	2.00	3
7.466 – 7.291	M	10.62	4

Se asocian las siguientes señales con los fragmentos de la molécula señalados anteriormente:  $\text{-NH}_2$  se asocia con la señal de 2.495; en 2.306 se puede apreciar la señal correspondiente al  $\text{-CH}_2$  (2); la señal asociada a  $\text{-CH}_2$  (3) se observa en 2.912; los protones de  $\text{-CH}_{\text{ar}}$  se observan en 7.466.

Espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}$ :

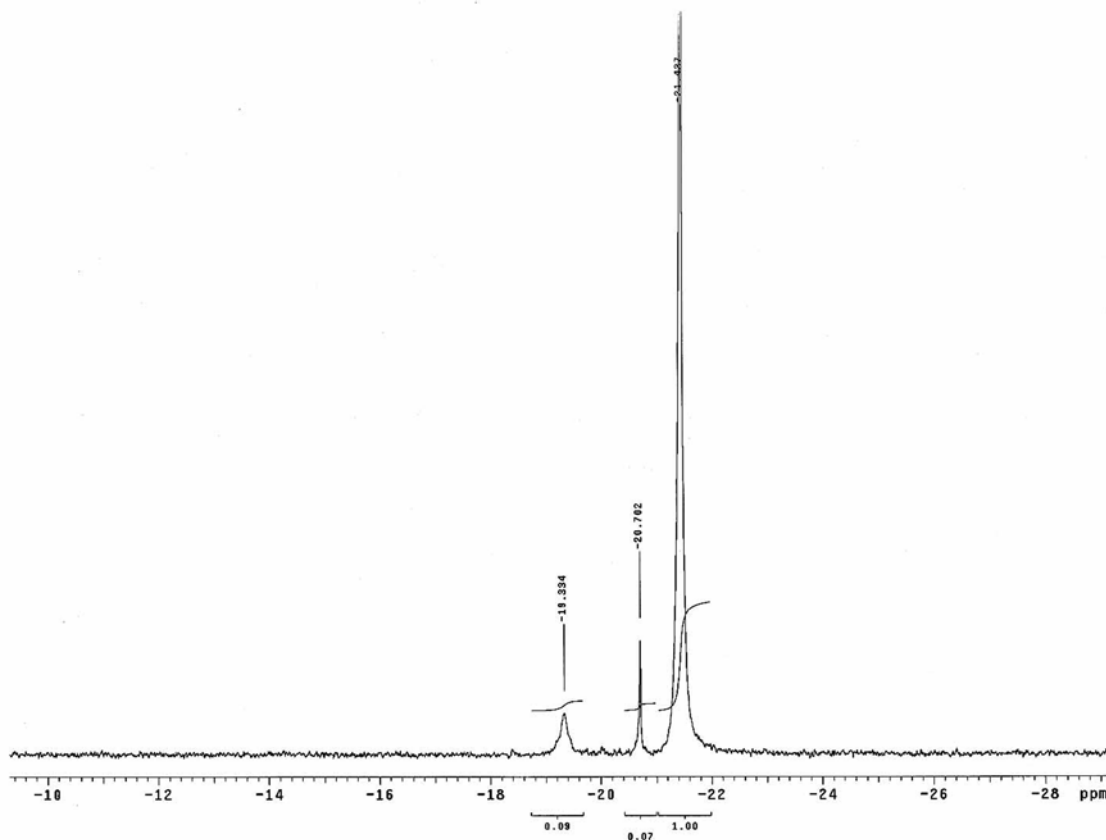


Fig. 60 Espectro de R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  en  $\text{CDCl}_3$  de 2-(difenilfosfino)etilamina

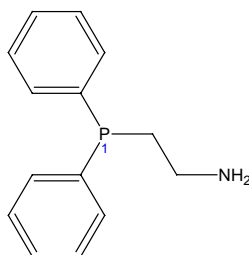


Fig. 61 Correlación de señales de 2-(difenilfosfino)etilamina

En la espectroscopía de R.M.N.  $^{31}\text{P}$  se observa 1 señal de relevancia:

Desplazamiento químico (p.p.m.)	Multiplicidad	Asignación
-21.437	S	1

Estas señales son asignadas de la siguiente forma: a  $-PPh_2$  la señal que se presenta en  $-21.437$  la cual corresponde al producto deseado y a  $R_2-P(R)_2$  no siendo necesariamente la fosfina deseada, donde se encuentra un producto de oxidación en  $-19.334$  y  $-20.702$  con integraciones muy bajas, es decir, prácticamente son despreciables.

Espectro de masas:

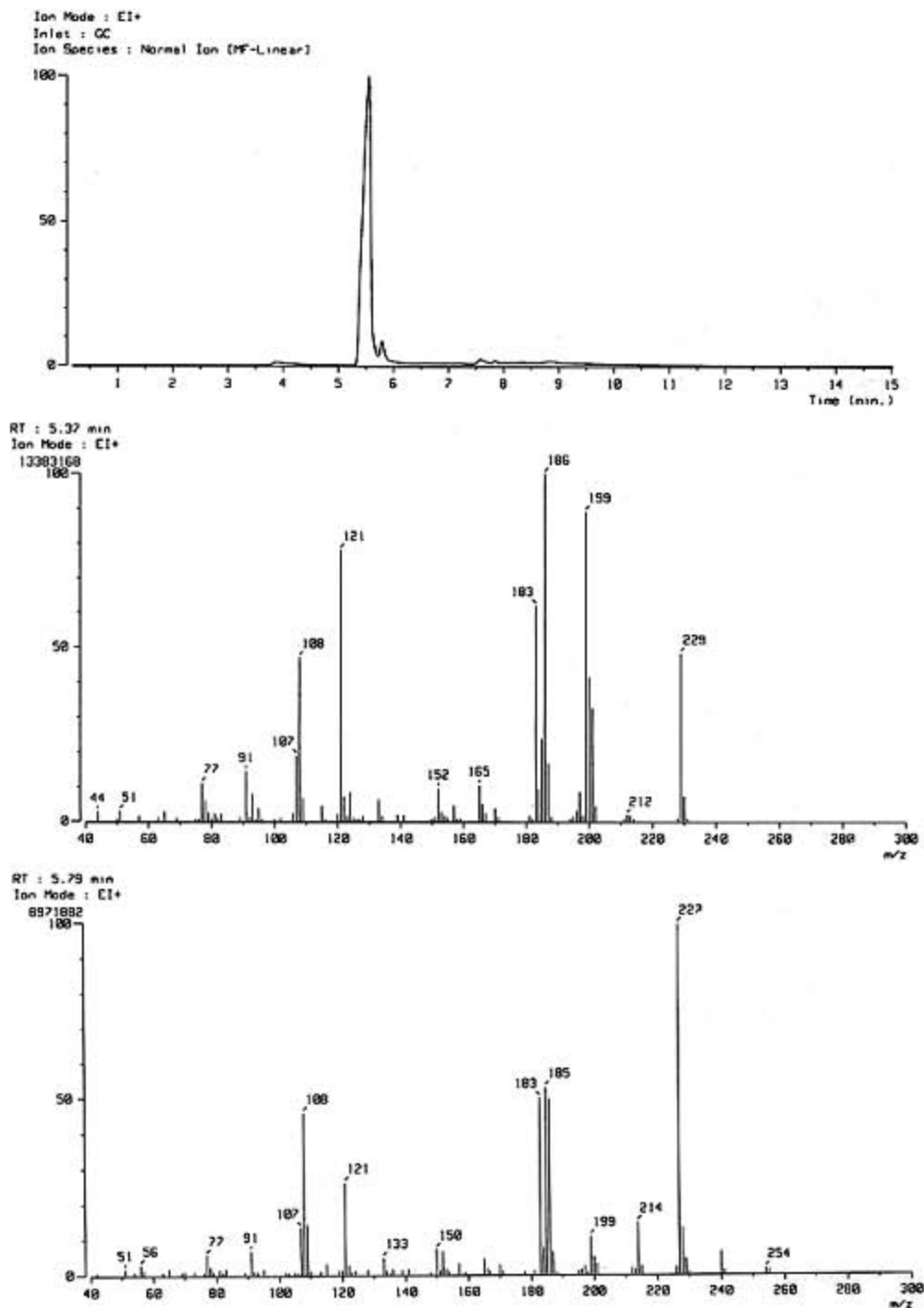
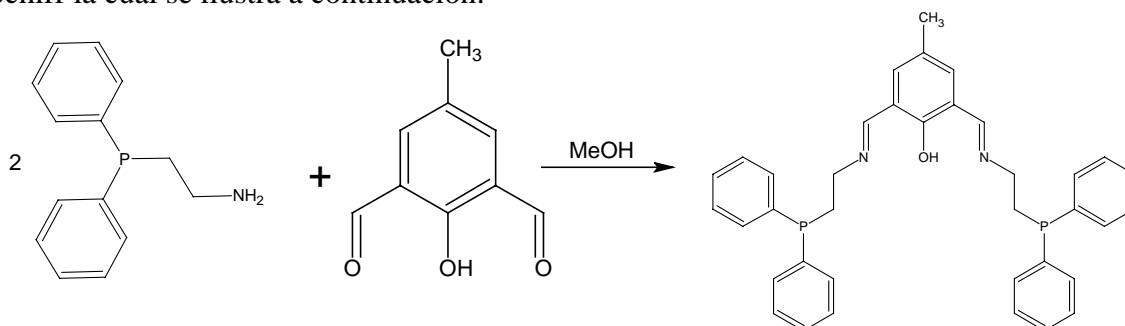


Fig. 62 Cromatograma y espectro de masas de 2-(difenilfosfino)etilamina

Se tienen los espectros de masas por medio de la técnica de cromatografía de gases acoplada a impacto electrónico, donde podemos observar un fragmento en 229 (m/z) [M+1] principalmente y en otro el fragmento 227 [M-1]; lo que nos corrobora la presencia de 2-(difenilfosfino)etilamina.

### 5.2 Síntesis del ligante 2-{bis[2-(difenilfosfino)etil]imino}metil)-4-metilfenol:

Debido a que la síntesis de éste ligante no se ha explorado previamente y en analogía a otros ligantes similares la reacción se hace mediante la síntesis por condensación de base de Schiff la cual se ilustra a continuación:



El compuesto obtenido es un aceite de color anaranjado al cual al someter a la línea de vacío para extraer el disolvente queda como un precipitado naranja el cual se hidrata fácilmente y se regenera dicho aceite

La caracterización se hace por medio de los métodos espectroscópicos de R.M.N.  $^1\text{H}$ , R.M.N.  $^{13}\text{C}$ , R.M.N.  $^{31}\text{P}$  y espectroscopía de masas.

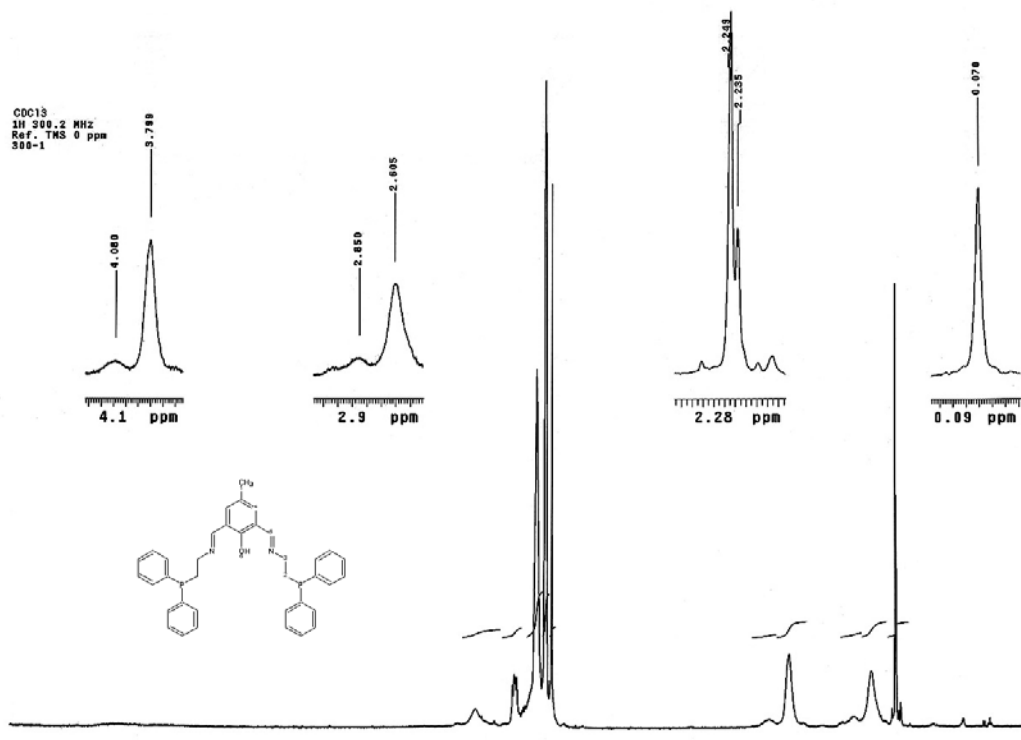


Fig. 63 Espectro de R. M. N.  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del Ligante

Por medio de la caracterización por R.M.N.  $^1\text{H}$  se pueden las señales siguientes:

Desplazamiento químico (p.p.m)	Multiplicidad	Integra para:	Asignación
2.249	S	2.97	1
2.605	S	3.14	2
3.799	S	3.20	3
7.428-7.820	M	20	4
7.951	T	1.4	5
8.425	S	1.59	6

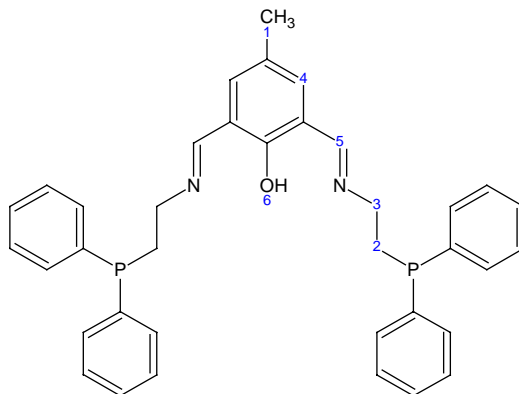


Fig. 64 Correlación del ligante – espectro de R. M. N.  $^1\text{H}$

Para poder asignar los valores se recurre a tablas<sup>57</sup> así como a programas informáticos (ACD Labs CNMR predictor) de apoyo para elucidación de espectros y se sugiere la asignación de los valores a los grupos funcionales antes mencionados.

Espectroscopía de R.M.N.  $^{31}\text{P}$ :

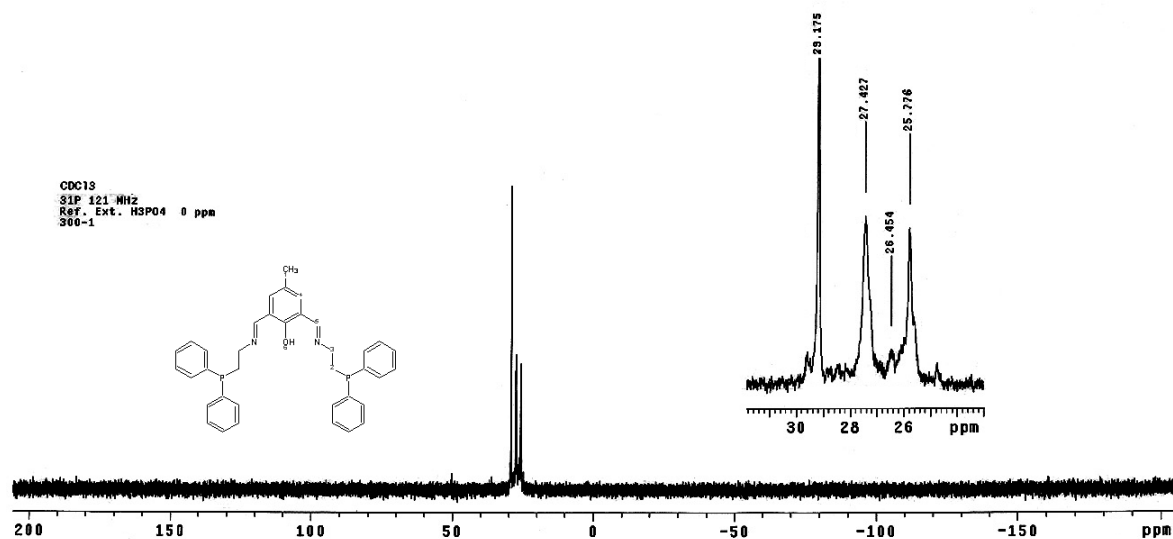


Fig. 65 Espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}$  del ligante

Se observan 3 señales las cuales no son concluyentes, por lo que se infiere que el ligante es inestable, es decir, se descompone con cierta facilidad, tal como su precursor fosfinamina.

Espectro de masas del ligante:

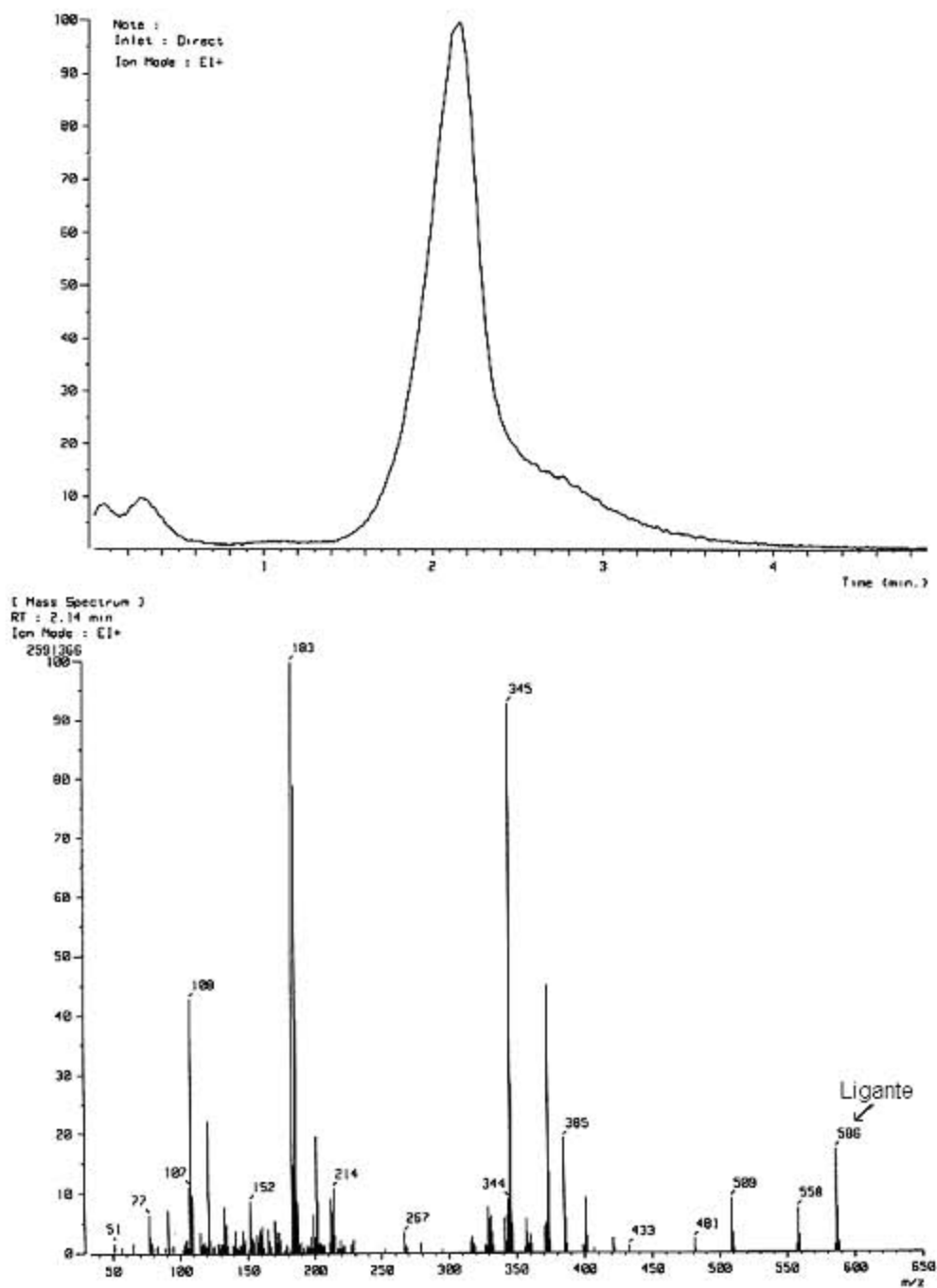
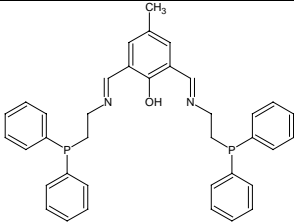
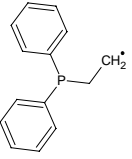
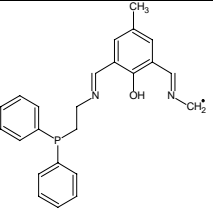
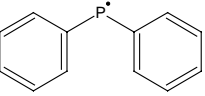
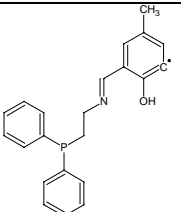
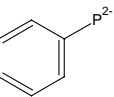


Fig. 66 Cromatograma y espectro de masas del ligante

Por medio de esta espectroscopía se ven 6 patrones isotópicos de interés, siendo el del ion molecular el correspondiente a 586 (m/z) que coincide con el ligante completo, indicando la existencia del producto deseado y con las pérdidas por el impacto electrónico que corresponden a los fragmentos indicados en la tabla:

m/z	Asignación:	m/z	Asignación:
586		214	
385		183	
345		108	

El patrón isotópico es el mismo al teórico teniendo picos en:

Señal isotópica (m/z)	Abundancia relativa (%)
586.230	100.00
587.234	42.4655
588.237	8.9840

Siendo satisfactorio éste análisis se confirma la presencia del compuesto deseado así como la composición de éste.

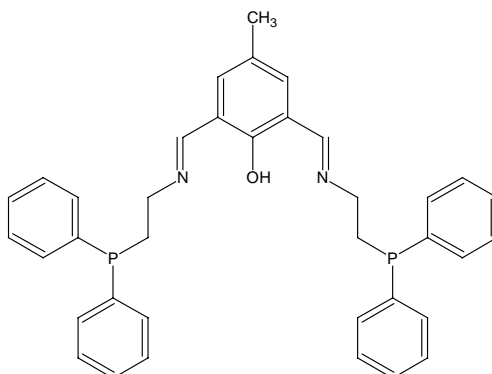


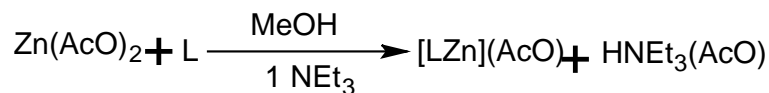
Fig. 67 Fórmula desarrollada del ligante (2-{-bis[2-(difenilfosfino)etil]imino}metil)-4-metilfenol)



### 5.3 Síntesis de los compuestos de coordinación:

#### 5.3.1 Síntesis del complejo de zinc (II).

Mediante la síntesis directa fue posible obtener compuestos de coordinación fácilmente debido a que no requiere mayor procesamiento que la mezcla del ligante con la sal metálica adecuada en un disolvente compatible:



El compuesto de  $\text{Zn}^{2+}$  se realizó por diferentes métodos y estequiometrías.

##### 5.3.1.1 Síntesis directa con 1 equivalente:

El primero en prepararse fue el complejo de  $\text{Zn}^{2+}$  con un equivalente de este metal por cada ligante, aislando el precipitado por evaporación del disolvente y posteriormente por enfriamiento.

El compuesto fue caracterizado por los métodos espectroscópicos de I. R. y E. M.

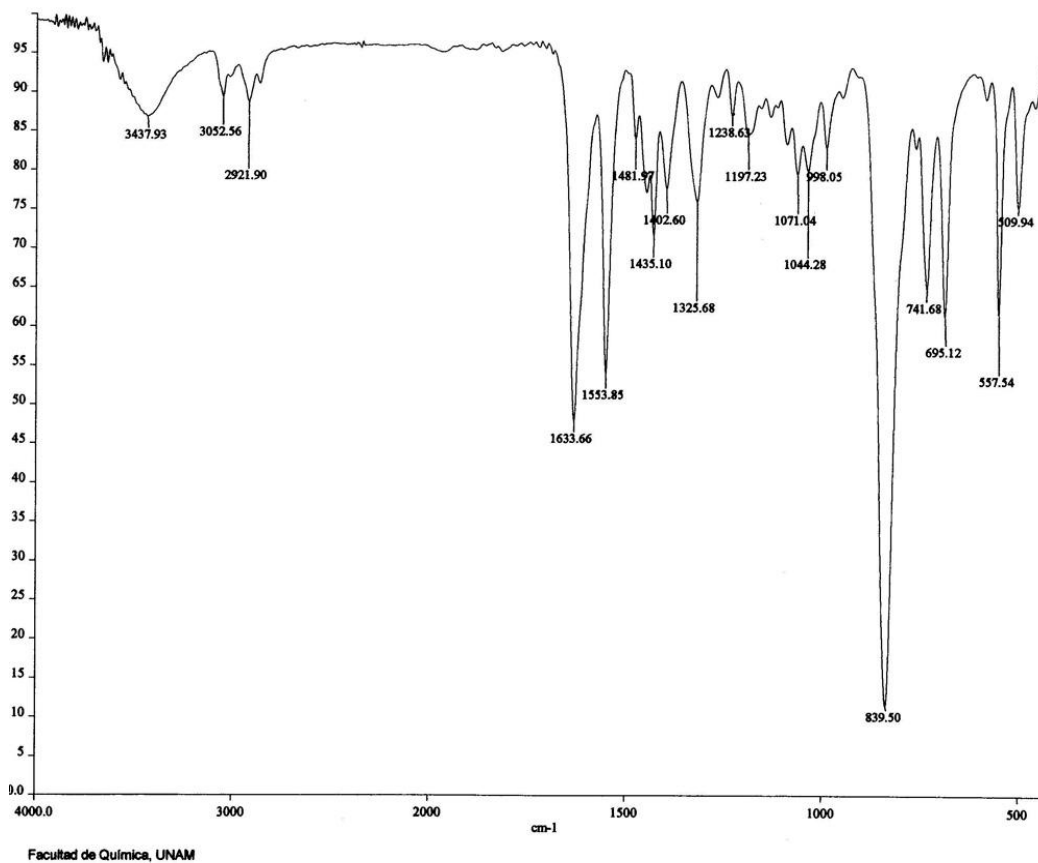


Fig. 68 Espectro de I. R. de  $[\text{LZn}]^+$  por síntesis directa.

En I. R. se aprecian las absorciones siguientes:

Vibración (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Vibración (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3437.93	-OH	1553.85	-CH <sub>3</sub>
3051.52	-CH <sub>ar</sub>	1435.10	-CH <sub>2</sub>
2921.90	-CH <sub>2</sub>	839.49	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
1633.66	-N=C	696.24	PPh <sub>2</sub>

Es posible asignar las absorciones correspondientes a los grupos siguientes: en 3436.01 la asociada a -OH de la humedad del KBr o bien al MeOH con el cual se sintetizó o incluso, la misma humedad del ambiente, se observa también en 1632 la señal de la base de Schiff (-N=C-), por otro lado la absorción en 839.49 que corresponde al anión (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) y en 696.24 se observa la de -PPh<sub>2</sub>.

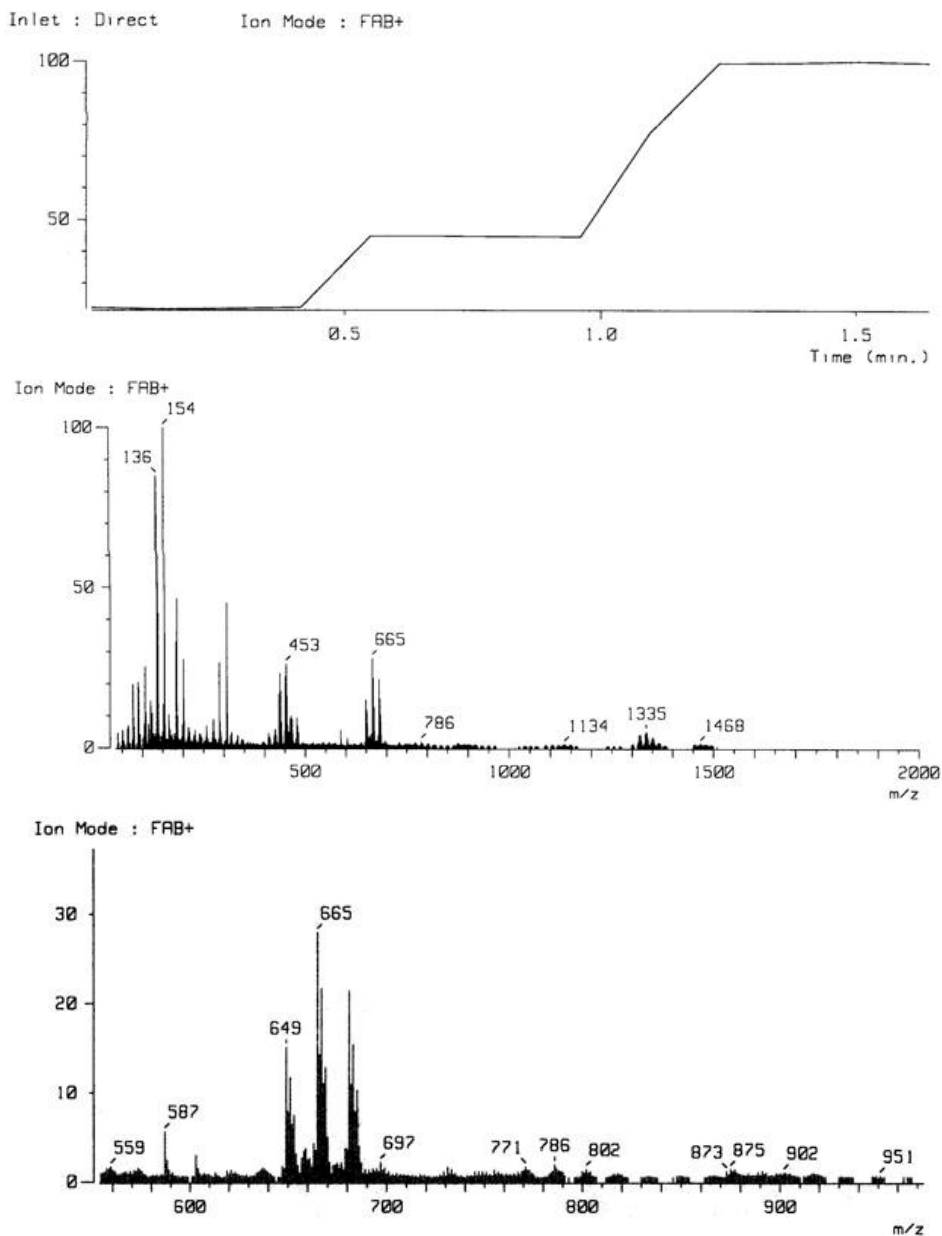


Fig. 69 Espectro de masas de [LZn]<sup>+</sup>

Relación m/z	Asignación:
649 [M+]	[LZn] <sup>+</sup>
665 [M-1]	[LZn] <sup>+</sup> + H <sub>x</sub> O
681 [M]	[LZn] <sup>+</sup> + MeOH

Por medio de la espectroscopía de masas con la técnica de FAB<sup>+</sup> se encuentran los fragmentos representativos asignados a [LZn]<sup>+</sup> en 649m/z [M+], [LZn]<sup>+</sup> + H<sub>x</sub>O en 665m/z [M-1], [LZn]<sup>+</sup> + MeOH en 681m/z [M].

Los patrones isotópicos son una forma de poder establecer la estequiometría de los iones metálicos con respecto al ligante; en la región de 649-697 se asignan los que tienen estequiometría 1:1.

### 5.3.1.2 Síntesis directa con 2 equivalentes de Zn<sup>2+</sup> por 1 de Ligante:

En el compuesto sintetizado con 2 equivalentes se observan variaciones en los resultados de los análisis realizados con respecto al que tiene 1 equivalente.

Espectro de I.R.:

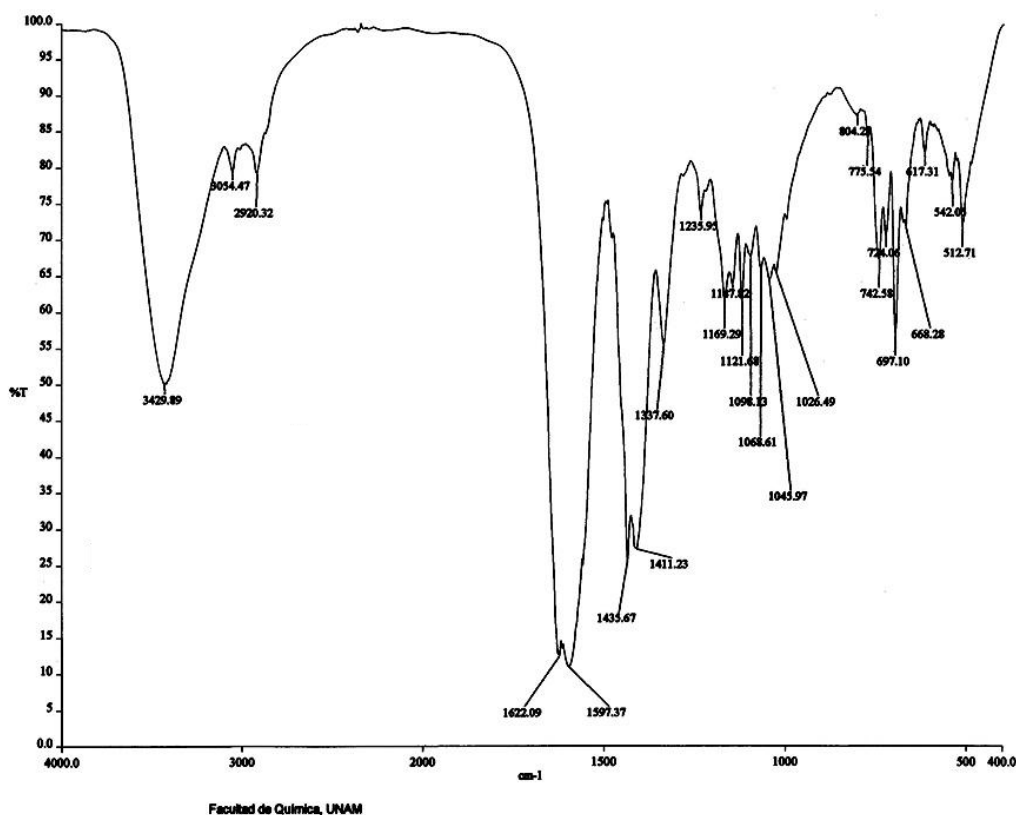


Fig. 70 Espectro de I. R. del compuesto [LZn]<sup>+</sup> con 2 equivalentes de Zn<sup>2+</sup>.

En el espectro anterior es posible asignar las siguientes frecuencias de absorción:

Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3429.89	-OH
3054.47	-CH <sub>ar</sub>
2920.32	-CH <sub>2</sub>
1622.09	-C=N

En el espectro se aprecian las absorciones características de -OH con gran intensidad, así como las vibraciones de CH<sub>ar</sub>; la observada en 1622.09  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la base de Schiff (C=N); se observa claramente la señal de -PPh<sub>2</sub> en 697.101 y mediante la señal en 1597.37 se detecta la presencia del ion AcO<sup>-</sup>.

Espectro R.M.N. <sup>1</sup>H :

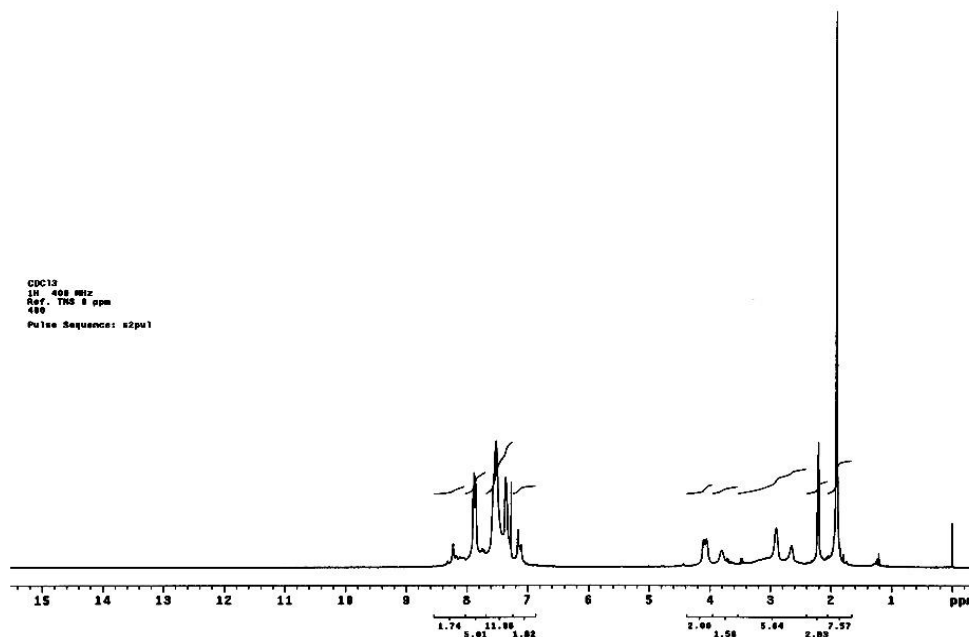


Fig. 71 Espectro de RMN <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> de [LZn]<sup>+</sup> con 2 equivalentes de Zn<sup>2+</sup>.

En R.M.N. <sup>1</sup>H se observan varias señales las cuales son complejas y se dificulta la asignación de éstas a una posible estructura.

Espectro de R.M.N. <sup>13</sup>C:

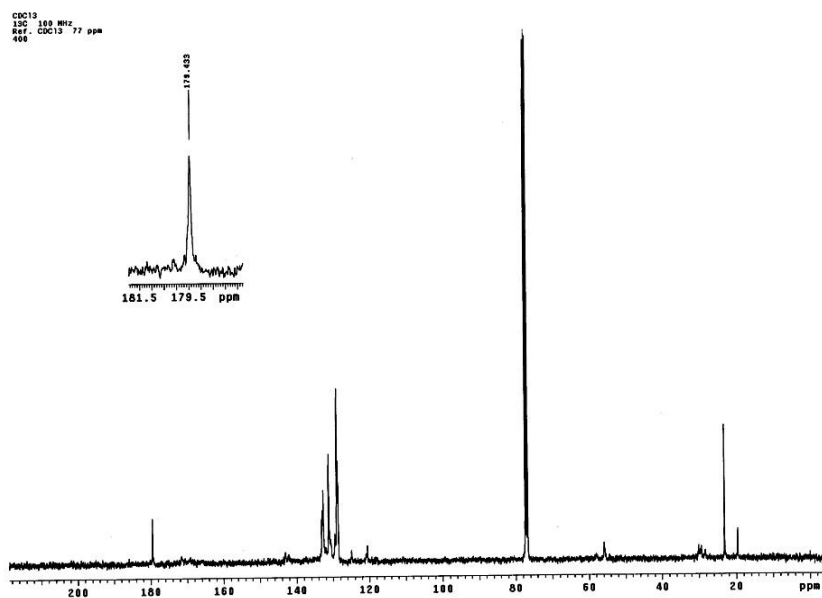


Fig. 72 Espectro de R. M. N.  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{LZn}]^+$  con 2 eq. de Zn.  
Siendo las señales asignadas correspondientes a:

Desplazamiento químico (p.p.m.)	Asignación:	Desplazamiento químico (p.p.m.)	Asignación
19.623 – 19.562	1	128.869 - 128.990	$-\text{C}_{\text{ar}}$
23.143	2	131.122 – 131.221	$-\text{C}_{\text{ar}}$
30.032 – 29.364	3	132.662 – 132.928	$-\text{C}_{\text{ar}}$
55.894	4	133.095	$-\text{C}_{\text{ar}}$
120.516	5	142.995	$-\text{C}_{\text{ar}}$
124.939	6	179.443	7
128.619 – 128.695	$-\text{C}_{\text{ar}}$		

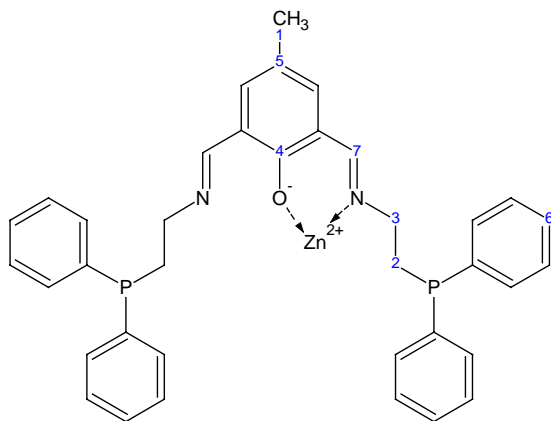


Fig. 73 Relación de señales del espectro de  $^{13}\text{C}$ .

Es bastante complejo asignar las señales a una estructura, debido a la poca claridad del espectro, donde las señales traslapan y no se aprecian todas las esperadas, pero aún así se logra

asignar las señales correspondientes a  $-CH_3$ , al  $-CH_2$  del 2-(difenilfosfino)etilamina y la de la base de Schiff que aparece en 179.443.

A continuación se muestra el espectro de R.M.N.  $^{31}P$

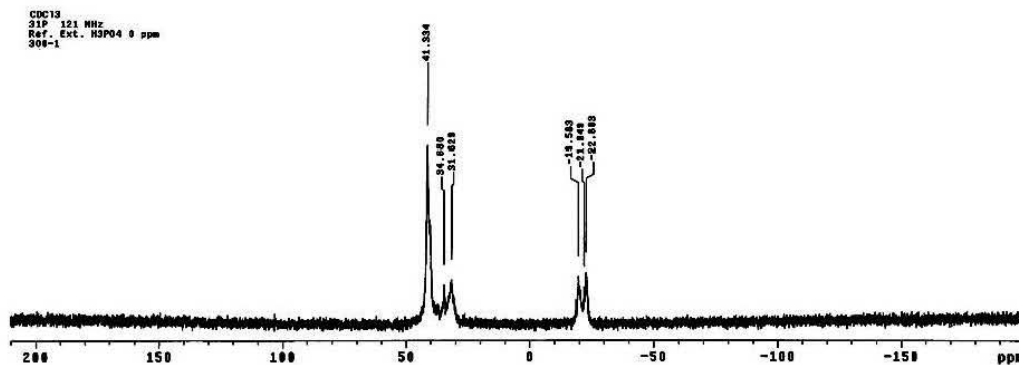
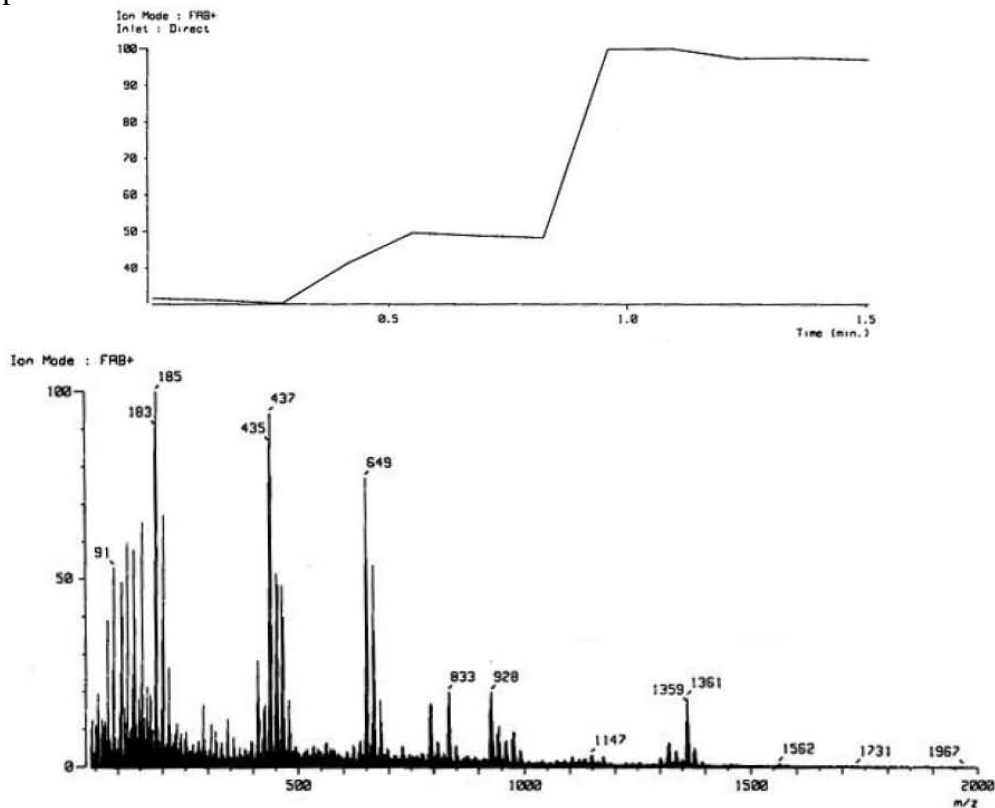
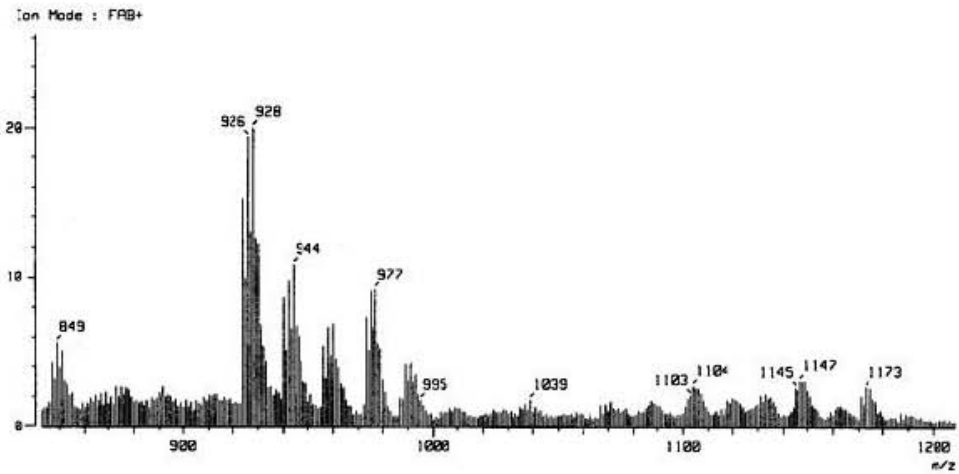
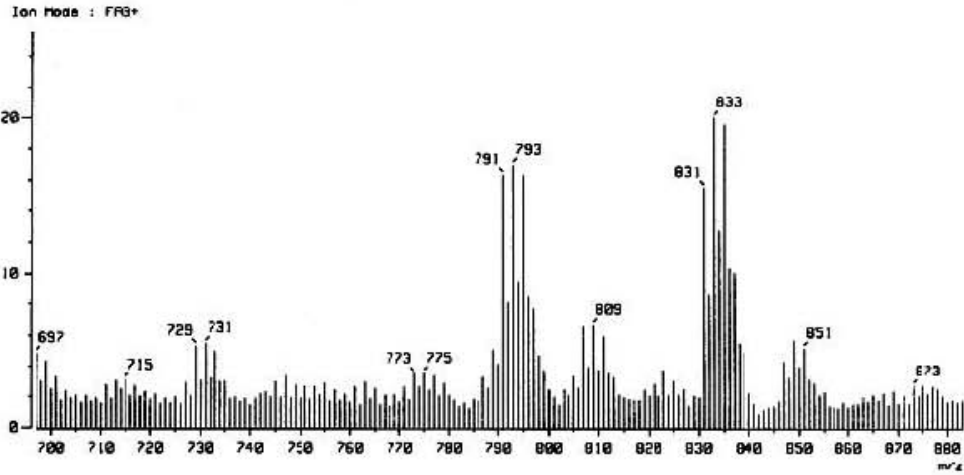
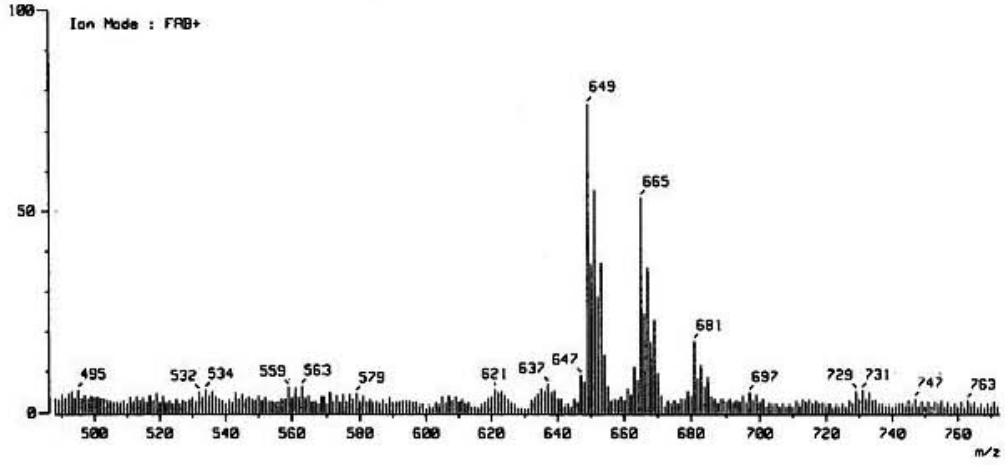


Fig. 74 Espectro de R.M.N. de  $^{31}P$  en  $CDCl_3$  de  $[LZn]^+$  con 2 eq. de Zn.

Por medio de ésta técnica se aprecian varias señales en -19.583 y -22.803 correspondiente a las fosfinas, entre 41.334 y 31.629 se observan productos que no son los compuestos puros y únicos deseados, teniendo impurezas las cuales pueden ser de degradación y oxidación de la fosfina.

Espectro de masas:





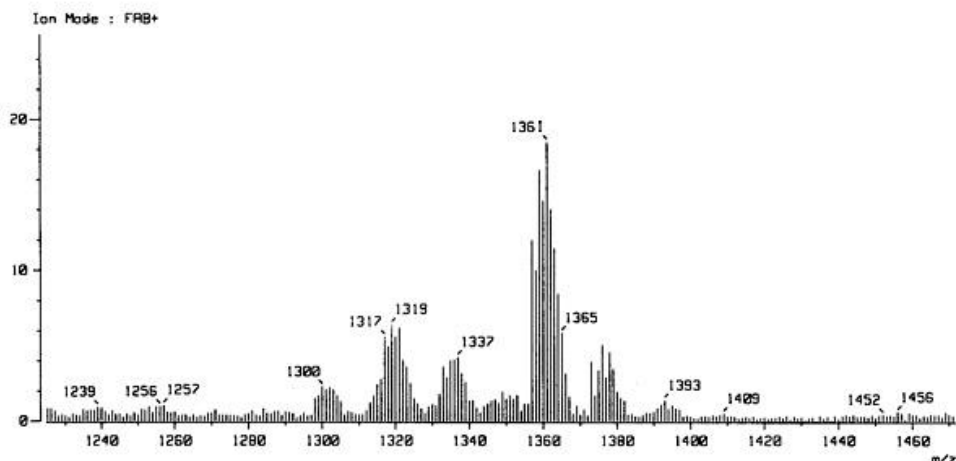


Fig. 75 Espectro de masas de [LZn]PF<sub>6</sub>

Relación m/z	Asignación	Relación m/z	Asignación
1361	[L <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> + alcohol nitrobenílico	793	[LZn] (AcO)
1319	[L <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> + OH	681	[LZn] <sup>+</sup> + (OH) <sub>2</sub>
928	[LZn <sub>2</sub> ] + AcO <sup>-</sup> + PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	665	[LZn] <sup>+</sup> + OH
833	[LZn <sub>2</sub> ] + (AcO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub>	649	[LZn] <sup>+</sup>
809	[LZn <sub>2</sub> ] AcO <sup>-</sup> + 2 MeOH		

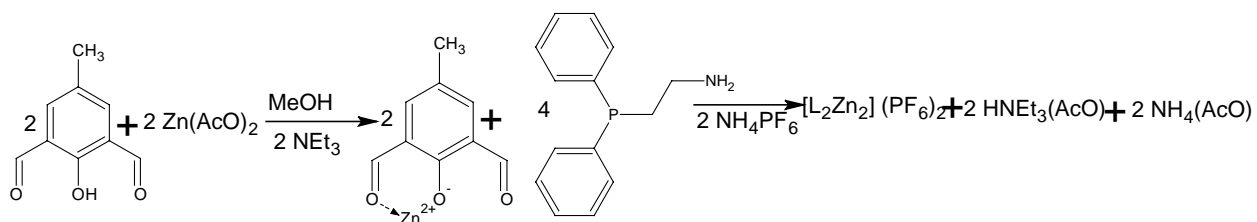
Según los tiempos de retención de la primera imagen se aprecia que hay diferentes fracciones, las cuales corresponden a [L<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>] + alcohol nitrobenílico en 1361 m/z, en 1319 observando [L<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>] + OH<sup>-</sup>; 928 corresponde a [Zn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] + AcO<sup>-</sup> + PF<sub>6</sub><sup>-</sup>; en 833 se observa el fragmento [LZn<sub>2</sub>] + (AcO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>; en 809 se observa una señal que corresponde a [LZn<sub>2</sub>] AcO<sup>-</sup> + 2 MeOH; en 793 se observa también el fragmento [LZn] AcO<sup>-</sup>; en 681 se ve el [LZn] + MeOH; en 665 se encuentran los patrones isotópicos asociados a [LZn] + -OH y teniendo una última señal en 649 que corresponde a [LZn].

Los patrones isotópicos una vez más permiten la identificación de la relación ligante – ion metálico donde se detectan tanto como el compuesto con relación 1:1 así como el 1:2 y el 2:2.

Por medio de éstos análisis se sugiere que el compuesto tiene como fórmula [LZn]<sub>2</sub>(AcO)<sub>2</sub> no siendo la única posibilidad.

### 5.3.1.3 Síntesis por hormado:

La Síntesis por hormado implica formar “in situ” al ligante alrededor de un centro metálico siendo en este caso el Zn<sup>2+</sup>



La síntesis por éste método produce aparentemente 2 productos de buena calidad, obteniendo el primero por precipitación casi inmediatamente al finalizar la reacción evaporando



las aguas madres (45 min.) y otro posteriormente enfriando la solución madre y a su vez evaporando lentamente (24 – 48h).

Se caracterizan ambos productos siendo esencialmente iguales según los espectros obtenidos, teniendo como diferencia que el primero tiene mayor concentración de MeOH según se muestra en el espectro de I.R siendo mas amplia la absorción de -OH, pero confirmando que es el mismo compuesto mediante los otros análisis .

Espectro de I. R.:

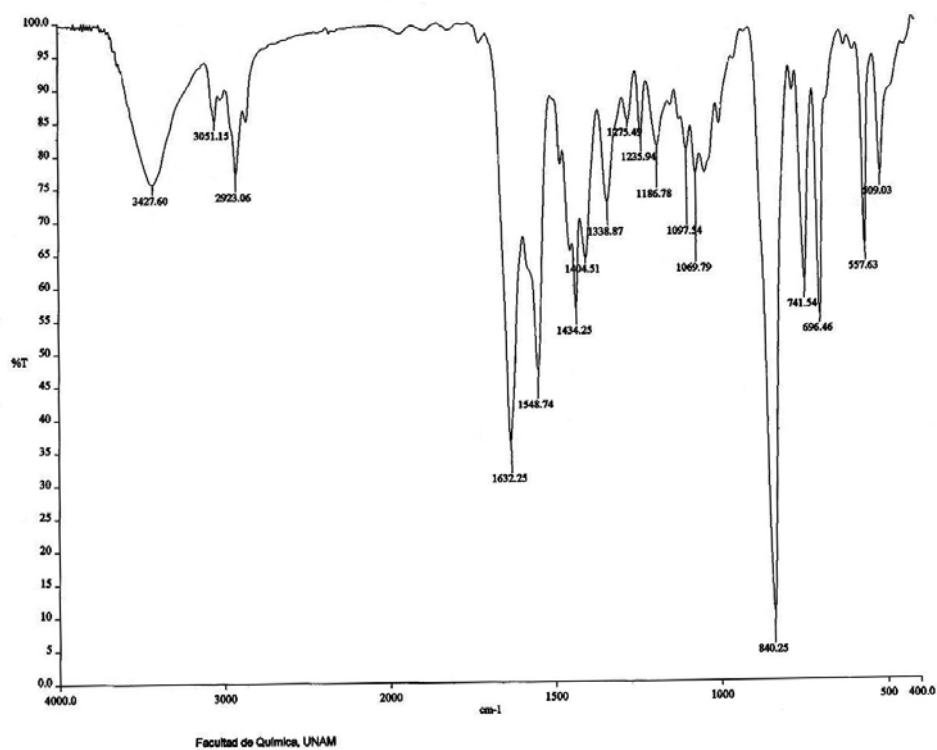


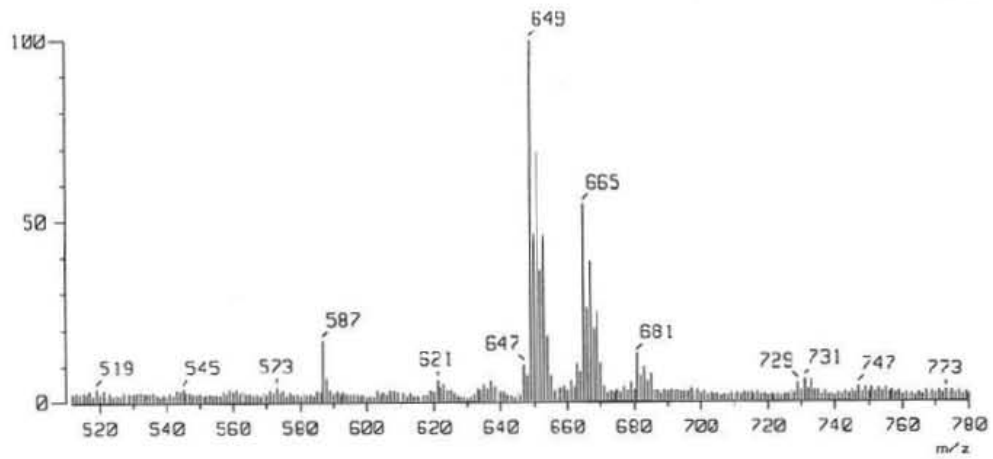
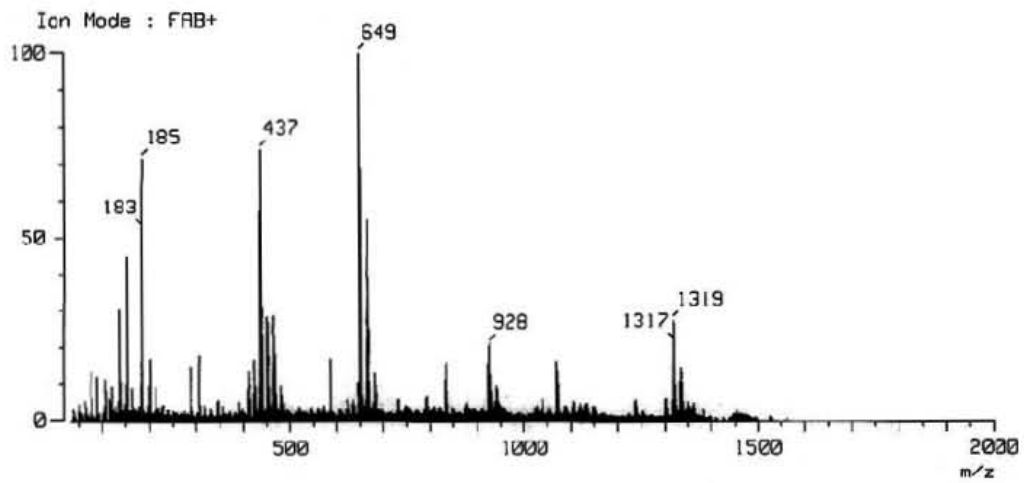
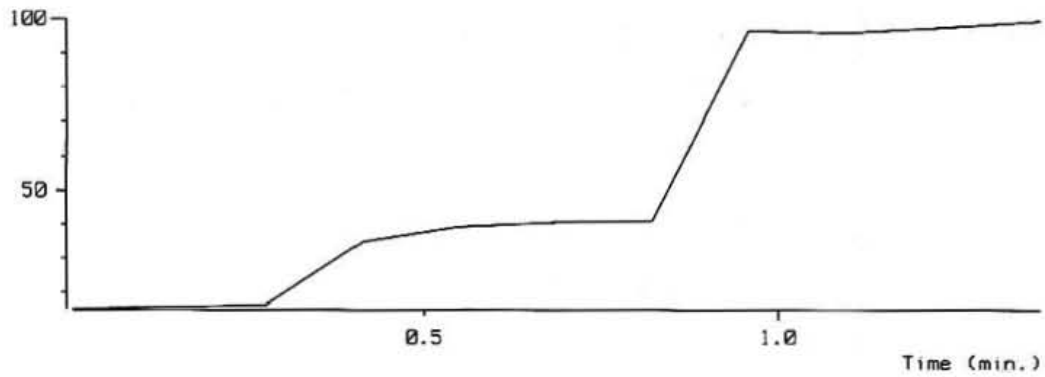
Fig. 76 Espectro de I.R. de  $[L_2Zn_2]^{2+}$

En el espectro se pueden identificar las vibraciones siguientes

Vibración ( $cm^{-1}$ )	Asignación	Vibración ( $cm^{-1}$ )	Asignación
3427.60	-OH	1632.25	-N=C
3051.15	-CH <sub>ar</sub>	840.25	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
2923.06	-CH <sub>2</sub>	696.46	PPh <sub>2</sub>

Se observa en el espectro que la vibración característica de -OH aparece en 3427.60 que como ya se mencionó puede ser por diversas razones, la de la imina (-N=C) aparece en 1632.25, también se observa la señal de PF<sub>6</sub><sup>-</sup> en 840.25 y por último se observa la de -PPh<sub>2</sub> en 696.46, dentro de las más significativas

En espectroscopía de masas se obtiene el espectro siguiente:



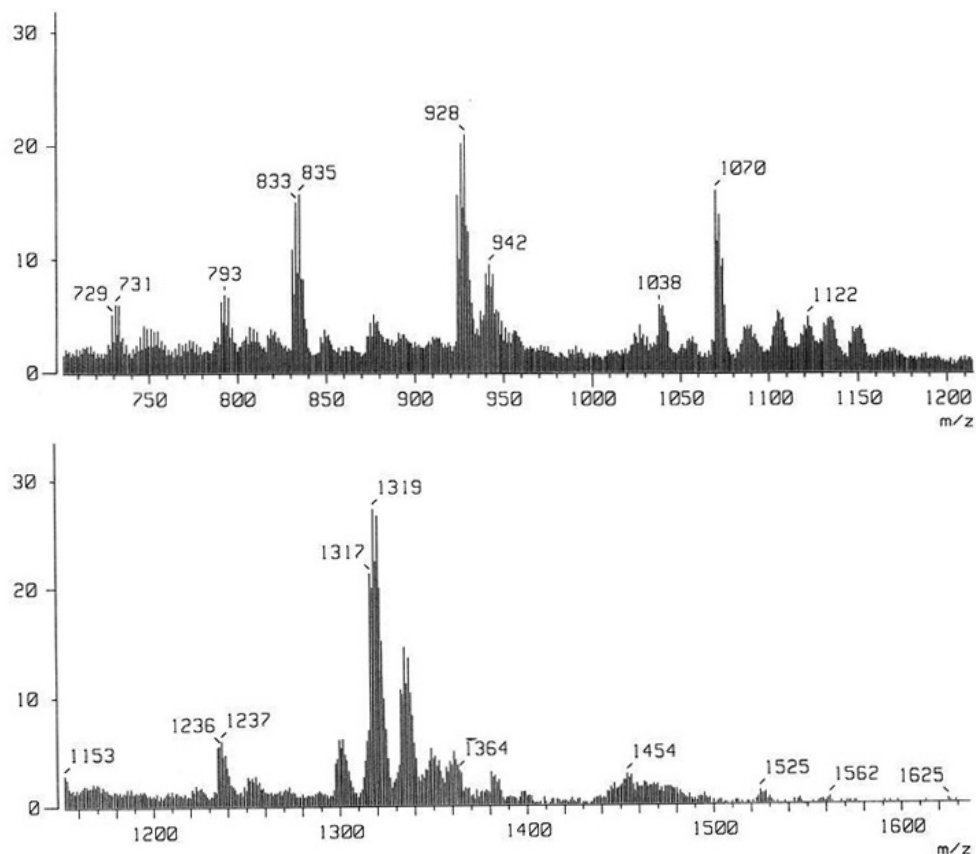


Fig. 77 Espectro de masas de  $[L_2Zn_2]^{2+}$

En el espectro de masas ( $FAB^+$ ) se observan los siguientes fragmentos:

Relación (m/z)	Asignación	Relación (m/z)	Asignación
1335	$[L_2Zn_2] + 2 H_2O$	929	$[LZn_2] \cdot 2 AcO^-$
1319	$[L_2Zn_2] + H_2O$	835	$[LZn_2] AcO^-$
1236	$[L_2Zn]$	665	$[LZn] \cdot H_2O$
1070	$[LZn_2] + (PF_6^-)_2$	650	$[LZn]$

Mediante una serie de señales se asignan los posibles compuestos así como sus fragmentos en: 1335 que se asigna a  $L_2Zn_2 \cdot 2 H_2O$ ; en 1319 se encuentra la señal asignada a  $L_2Zn_2 \cdot H_2O$ ; en 1236 la que se asigna a  $L_2Zn$ ; en 1070 la asociada a  $LZn_2 + 2 PF_6^-$ ; en 929 la señal de  $L_2Zn$ ; en 835 se observa la señal de  $LZn_2 AcO^-$ ; así como en 665 la de  $LZn_2 + H_2O$ ; para finalizar se observa la señal que se asigna a  $LZn$  en 650.

Los patrones isotópicos calculados se asocian a continuación:

$L_2Zn_2$ (abundancia relativa)	14 señales; 100% en 1034
$L_2Zn$ (abundancia relativa)	10 señales; 100% en 1236
$LZn_2$ (abundancia relativa)	13 señales; 100% en 718
$LZn$ (abundancia relativa)	9 señales; 100% en 650

Estos patrones corresponden con los obtenidos experimentalmente.

A continuación se muestra el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$ :

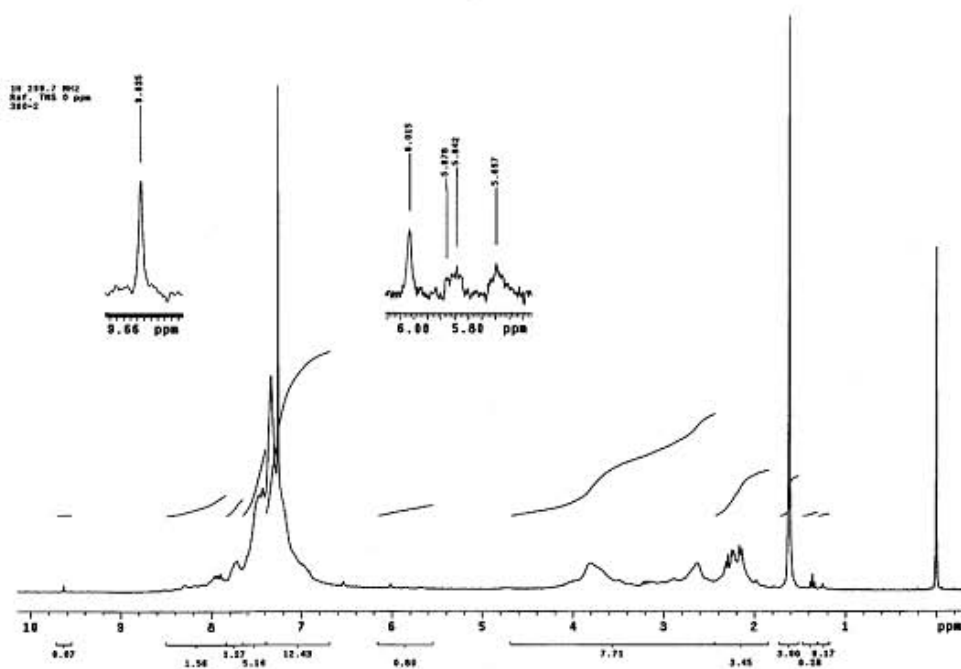


Fig. 78 Espectro de R.M.N. en  $\text{CDCl}_3$  de  $^1\text{H}$  de  $[\text{L}_2\text{Zn}_2]^{2+}$

En el espectro se observan una serie de señales, las cuales es muy complejo asignar.

El espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}$  es el siguiente:

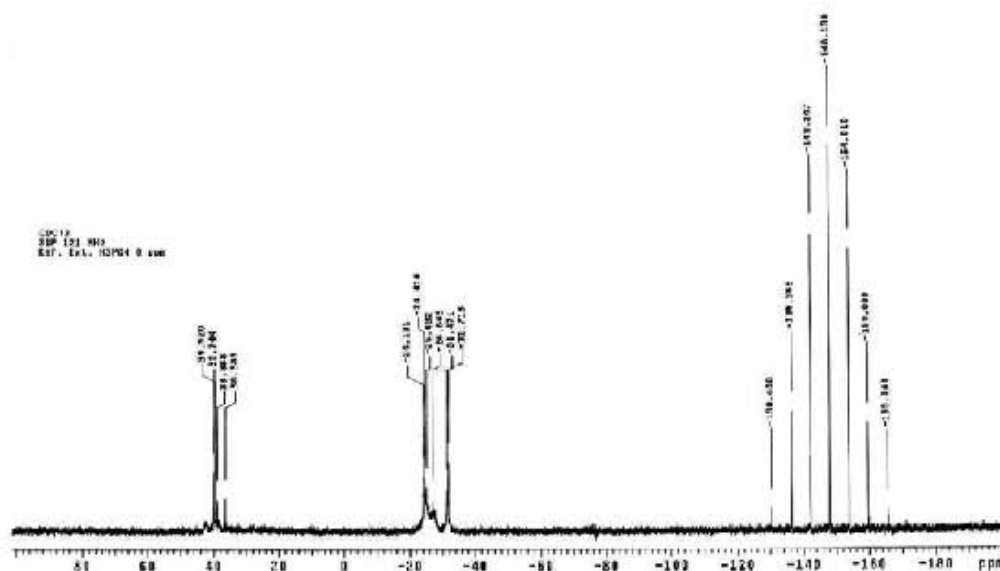


Fig. 79 Espectro de R.M.N.  $^{31}\text{P}$  de  $[\text{L}_2\text{Zn}_2]^{2+}$

Sobresalen 7 señales que se encuentran entre  $-130.213$  y  $-165.505$ , las cuales corresponden a  $\text{PF}_6^-$ ; también se encuentran varias señales en  $-24.131$  y  $-31.718$  las cuales se asume que corresponden al producto deseado, no siendo así las señales entre  $39.920$  y  $36.385$  los cuales corresponden muy probablemente a algún producto de degradación de la fosfina.

De éste compuesto se aíslan cristales; más al ser inestables al aire, y a su vez a los rayos – X no es posible determinar al 100% la estructura pero en un preliminar, es decir que no es concluyente, se propone una estructura con la peculiaridad de tener un acetato como puente intermolecular, de acuerdo a la siguiente estructura:

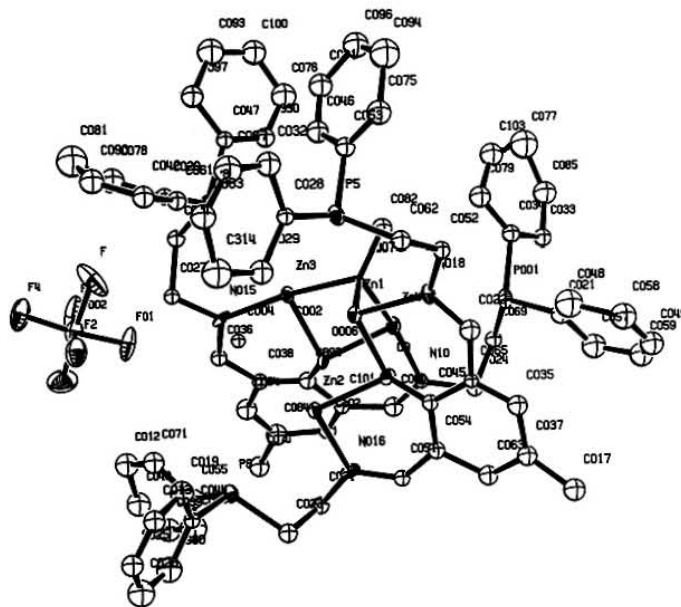


Fig. 80 Representación ORTEP de  $[L_2Zn_2 (AcO)] PF_6$

El compuesto presenta similitudes con el referido en la Fig. 15, en el que se tiene un arreglo  $LM_2-LM_2$  es decir un dímero semiabierto puentado por los iones metálicos como en este caso,

En la Fig. 17 la similitud es en la estructura obtenida la cual es clásica de un compuesto “End Off” siendo sistemas abiertos donde se aloja el centro metálico, mientras que los compuestos reportados en la Fig. 62, que son también compuestos de Zn, no se asemejan, siendo monómeros “End Off” a excepción del 62a que tiene como puente intermetálico intramolecular al ion  $AcO^-$ ; En el compuesto de la Fig. 27 tiene al mismo ion como puente intermetálico más en este compuesto se encuentra como puente intermolecular.

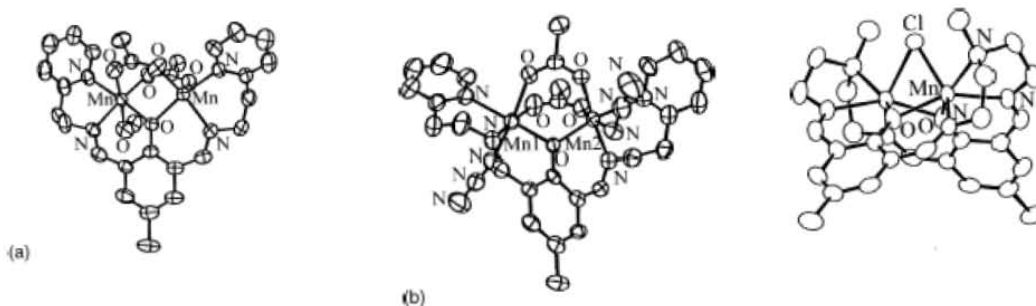


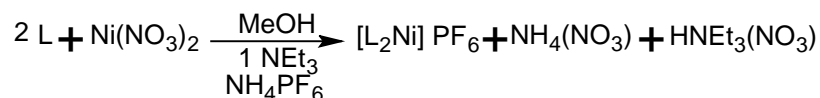
Fig. 81 Representación ORTEP de la estructura de  $[Mn_2(11)(CH_3COO)_2(CH_3OH)]^+$ ,  $[Mn_2(11)(CH_3COO)_2(N_3)_2]^+$ ,  $[Mn_2(12)(Cl)_3]^{3+}$  <sup>37</sup>

### 5.3.2 Síntesis del complejo de níquel (II).

El Compuesto de  $\text{Ni}^{2+}$  fue preparado de varias formas, tal como el compuesto de  $\text{Zn}^{2+}$ , donde se proponen diversas rutas sintéticas tales como la modificación de el número de equivalentes o bien variando el método de metalación, obteniendo los resultados siguientes:

#### 5.3.1 Síntesis directa con 1 equivalente de $\text{Ni}^{2+}$ por 1 de ligante:

Se hace la reacción con el ligante formado con 3 semanas de antelación el siguiente esquema ilustra a continuación:



Se obtienen los siguientes resultados por medio de la espectroscopía de I.R.

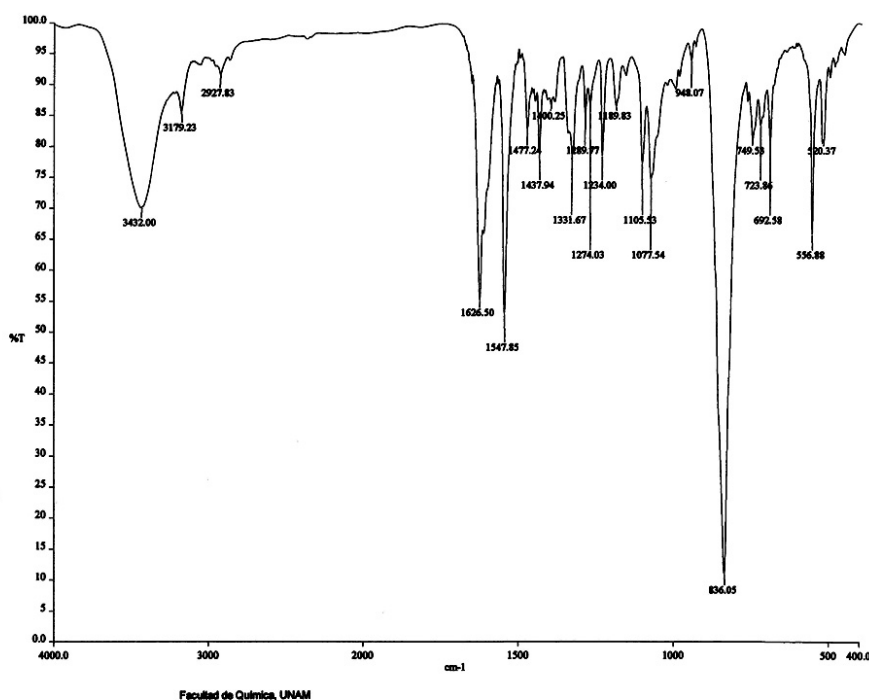


Fig. 82 Espectro de I. R. de  $[\text{LNi}]^+$

En el espectro de I. R. de presentan las siguientes bandas características:

Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación	Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3432	-OH	1547.85	-CH <sub>2</sub> confirmación
3179.23	-CH <sub>ar</sub>	836.05	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
2927.83	-CH <sub>2</sub>	556.88	PPh <sub>2</sub>
1626.50	-C=N		

Se encuentran las señales correspondientes a -OH, la base de Schiff en 1626.50; así como la de PF<sub>6</sub><sup>-</sup> en 836.05 y la de 556.88 correspondiente a PPh<sub>2</sub>.

El espectro de masas obtenido es el siguiente:

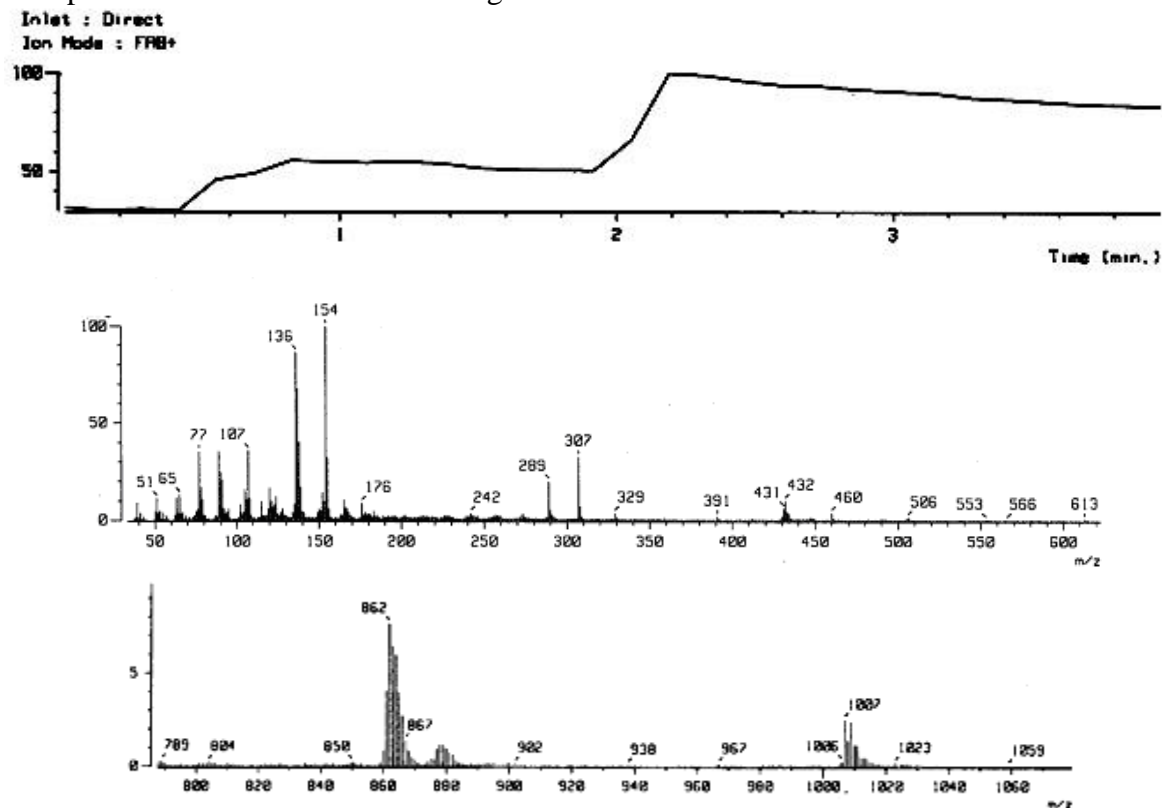


Fig. 83 Espectro de masas del compuesto  $[\text{LNi}]^+$

Relación (m/z)	Asignación
1007	$\text{LNi}_2(\text{NO}_3)_2$ + alcohol nitrobenílico + MeOH
862	$\text{LNi}$ + alcohol nitrobenílico

Se observan los siguientes fragmentos:  $862 \text{ m/z} = \text{LNi} + \text{alcohol nitrobenílico}$ ,  $1007 \text{ m/z} = \text{LNi}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{alcohol nitrobenílico} + \text{MeOH}$ .

Pero estos fragmentos no son del todo concluyentes, no se observan otros fragmentos con núcleos de  $\text{Ni}^{2+}$ , los cuales ayudarían a establecer el tipo de compuesto así como la estequiometría por medio de los patrones isotópicos con mayor certeza.

Los patrones isotópicos son una vez más un dato que permite discernir entre los compuestos mononucleares o bien dinucleares siendo tipo escalera descendente los de mononucleares, mientras que los dinucleares presentan un mínimo intermedio.

*5.3.2.2 Síntesis directa con 1 equivalente de  $\text{Ni}^{2+}$  por 2 de Ligante (ligante preparado momentos antes de ser utilizado):*

La reacción se repite preparando al ligante momentos antes de introducir el ion metálico, con el fin de prevenir la descomposición del ligante y obtener diversos productos no deseados que complican la caracterización de dicho compuesto; Por medio de esta modificación se

obtienen muy buenos resultados precipitando cristales por evaporación lenta de ésta reacción; esto muestra de que el ligante no es muy estable, estabilizándose al formar el compuesto de coordinación, pero a su vez como en el compuesto anterior, estos productos de descomposición son capaces de reaccionar y coordinarse con el ión metálico produciendo subproductos, compuestos indeseables los cuales impiden la cristalización correcta del compuesto.

El espectro de I.R. obtenido es el que se muestra a continuación:

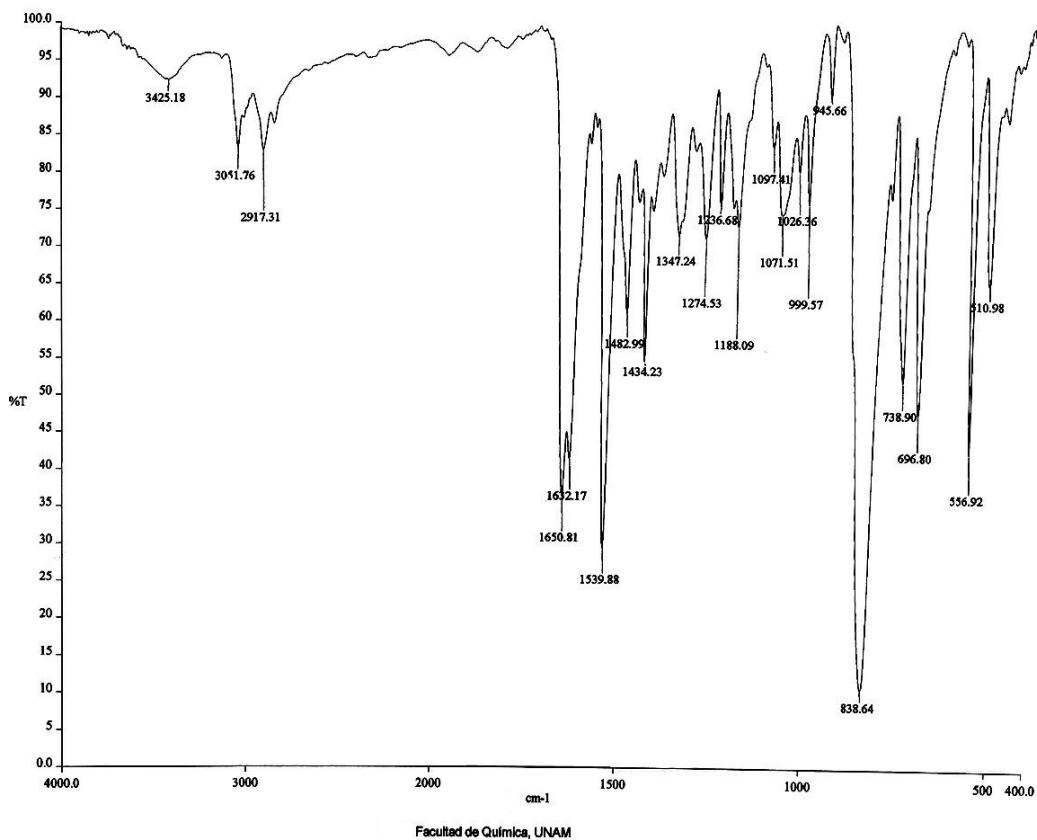


Fig. 84 Espectro de I. R. del compuesto  $[L_2Ni]^{2+}$

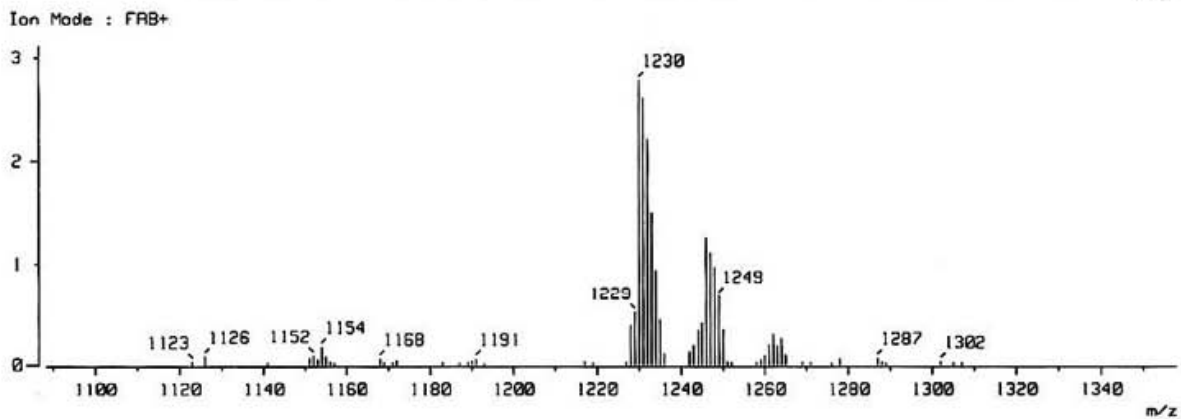
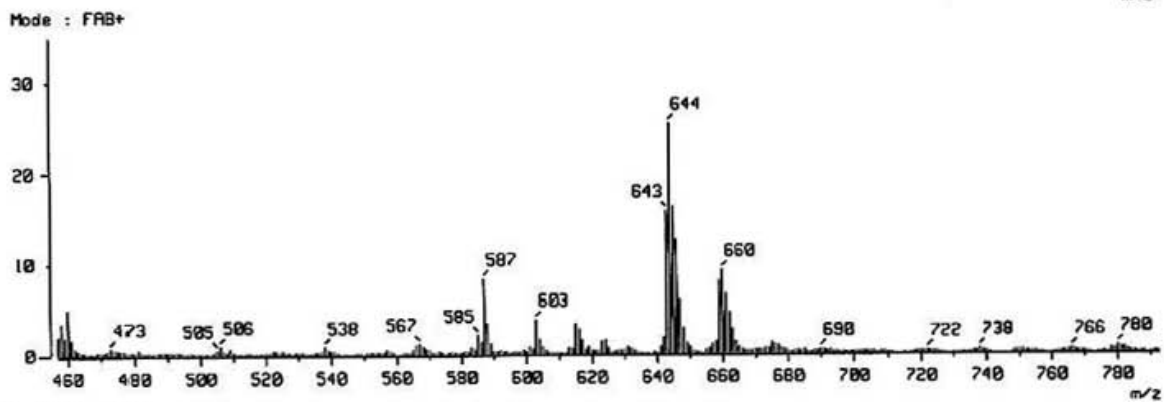
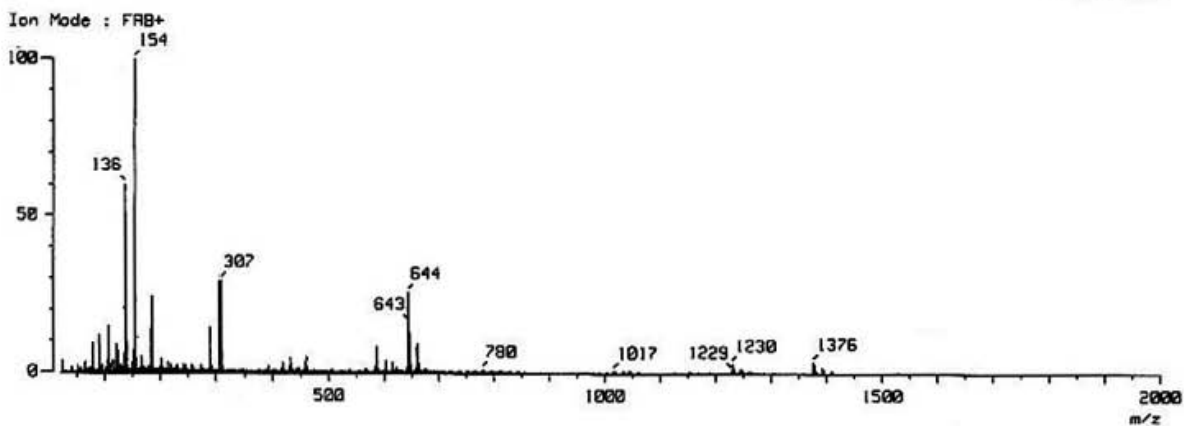
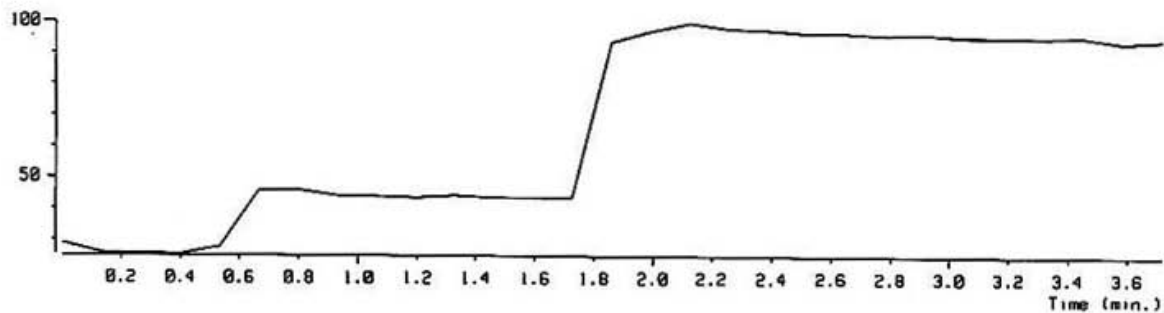
Las absorciones de mayor relevancia son las siguientes:

Vibración ( $cm^{-1}$ )	Asignación	Vibración ( $cm^{-1}$ )	Asignación
3425.18	-OH	1650.01	-N=C
3051.76	-CH <sub>ar</sub>	838.64	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
2917.31	-CH <sub>2</sub>	556.92	PPh <sub>2</sub>

En infrarrojo permite ver la presencia de: -OH en 3425.18; también se ve la banda de -CH<sub>ar</sub> en 3051.76, como la banda de CH<sub>2</sub> que se muestra en 2917.31, así como la señal de PF<sub>6</sub><sup>-</sup> en 838.64, y finalmente se observa la señal de PPh<sub>2</sub> en 556.92.

También se analizó por medio de espectroscopía de masas por FAB<sup>+</sup>.





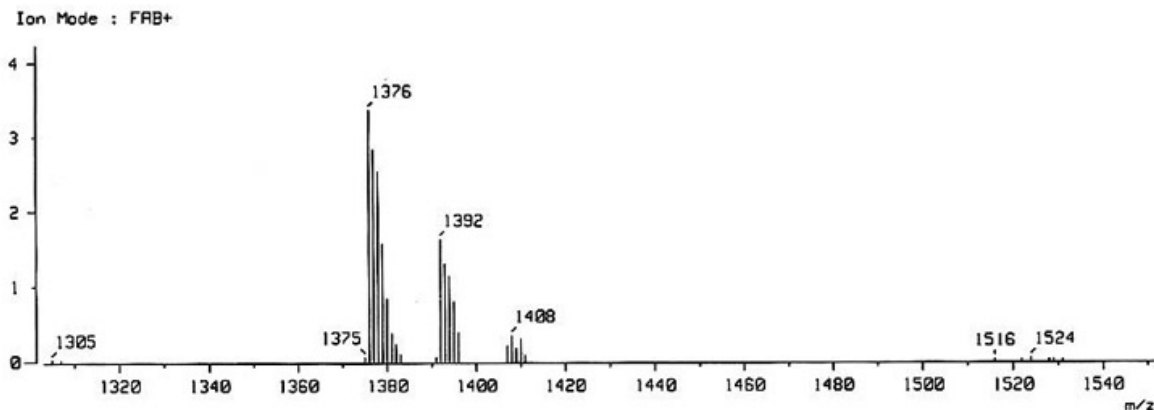


Fig. 85 Espectro de masas de  $[L_2Ni]^{2+}$

Relación m/z	Asignación	Relación m/z	Asignación
1375	$[L_2Ni] PF_6 H_2$	659	$[LNi] + OH^-$
1249	$[L_2Ni] \cdot H_2O$	643	$[LNi]$
1228	$[L_2Ni] H_2$	585	L

De acuerdo al patrón isotópico podemos discernir en el tipo de compuesto ya que entre los compuestos  $[LNi]$  y  $[LNi_2]$  se presentan patrones isotópicos distintos como se muestra en la siguiente tabla:

$[LNi]$	Abundancia relativa %	$[LNi_2]$	Abundancia relativa %
643	100	701	100
644	42.75	702	42.75
645	47.75	703	86.39
646	19.55	704	37.82
647	9.76	705	34.36
		706	13.66
		707	10.43

El espectro de masas se asignaron los siguientes picos (M/z): se observa la señal correspondiente a  $[L_2Ni] PF_6 H_2 \cdot H_2O$  en 1375, a  $[L_2Ni] \cdot H_2O$  en 1249,  $[L_2Ni] H_2$  se observa en 1228,  $[LNi] + OH^-$  se encuentra en 659,  $[LNi]$  en 643 y finalmente a L en 585. Por medio de estos estudios se observa que se cuenta con un compuesto de tipo mononuclear gracias a los patrones isotópicos que muestran que ya sea uno o dos ligantes se coordinan con un ion metálico.

Los polvos obtenidos se disuelven en MeOH y se ponen a difundir en una cámara con éter precipitando cristales de tamaño y calidad adecuada para realizar el estudio de difracción de Rayos - X de monocristal obteniendo los siguientes resultados:

Se obtienen los siguientes parámetros de celda:

Datos cristalográficos y refinamiento de estructura de Mc28	
Código de identificación:	mc28ab11
Fórmula Empírica:	$C_{74} H_{70} F_{12} N_4 Ni O_2 P_6$
Peso fórmula	1519.87
Temperatura	293(2) K

Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino:	Monoclínico	
Grupo espacial	C2/c	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 22.827 Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 14.240 Å	$\beta = 103.94^\circ$ .
	c = 23.476 Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	7406.1 Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.363 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.469 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3136°	
Tamaño del cristal	0.6 x 0.6 x 0.3 mm <sup>3</sup>	
Rango theta para colección de datos	1.70 a 26.00°.	
Rangos de índices	-1 <= h <= 15, -1 <= k <= 17, -28 <= l <= 28	
Reflexiones recolectadas	5939	
Reflexiones independientes	5039 [R(int) = 0.1927]	
Completo a theta = 26.00°	69.2 %	
Método de refinación	Matriz completa - mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	
Datos / restricciones / parámetros	5039 / 0 / 418	
Certidumbre en F <sup>2</sup>	1.732	
Índices finales R [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.1444, w R2 = 0.3896	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1742, w R2 = 0.4192	
Dif. mayor entre cresta y valle	1.486 y -2.144 e. Å <sup>-3</sup>	

Obtendiéndose por medio de estos datos la siguiente estructura cristalina:

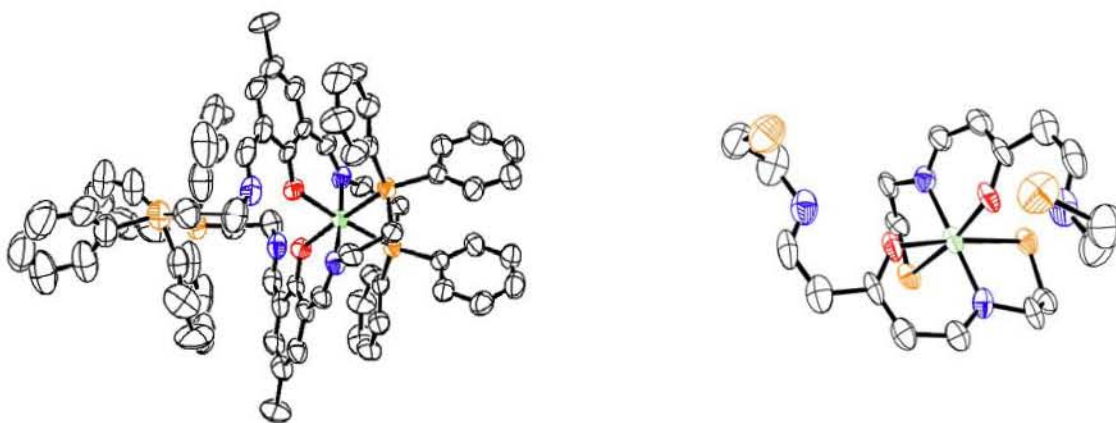


Fig. 86 Representación ORTEP del compuesto [L<sub>2</sub>Ni](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Rojo= O, Azul= N, Naranja= P, Verde= Ni)

Fragmento del centro metálico

El compuesto presentado muestra que los 2 átomos de P se encuentran unidos al Ni<sup>2+</sup> teniendo una geometría octaédrica, ligeramente distorsionada y como peculiaridad se encuentran los siguientes arreglos lineales de los átomos de coordinación con el metal: (N<sub>1</sub>-Ni-N<sub>2</sub>); (O<sub>1</sub>-Ni-P<sub>1</sub>), (O<sub>2</sub>-Ni-P<sub>2</sub>) es decir, que los arreglos de O-Ni-P corresponden al mismo ligante estando encontrados entre si. El ligante se encuentra también protonado en los alcoholes fenólicos por lo cual se bloquea uno de los sitios de coordinación para la obtención del compuesto binuclear, lo

cual se aprecia por la presencia en la celda cristalina dos  $\text{PF}_6^-$ , que actúan como contraiones, neutralizando la carga del  $\text{Ni}^{2+}$

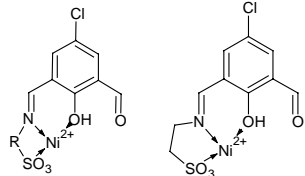
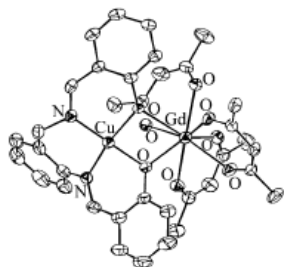


Figura 15 Ligante 8  $\text{Ni}^{2+}$  36



(a)  
Fig. 17. Representación ORTEP de la estructura de  $[\text{CuGd}(7)(\text{hfac})_3]$

Ésta reacción ofrece la gran ventaja que una vez que acaba, se deja enfriar y empieza a cristalizar en forma de agujas aglomeradas en un punto de color anaranjado, las cuales se redisuelven en MeOH y se dejan en evaporación lenta y precipitan cristales perfectamente definidos, y el rendimiento de la reacción es mucho mejor, por lo cual se observa que la reacción es mejor por ésta vía.

Por medio de la espectroscopía de I. R. y corroborado por la difracción de Rayos – X se observa que el ligante se encuentra protonado en los O del fenol bloqueando así el sitio de coordinación libre ya que estos protones impiden que dicho espacio sea ocupado por otro catión  $\text{Ni}^{2+}$ , lo cual permite a su vez que se pueda hacer una futura reacción con otra sal metálica y coordinar otro ion diferente, desprotonando previamente al ligante.

Las distancias interatómicas en el sitio de coordinación son los siguientes:

Átomos	N - Ni	P - Ni	O - Ni
Distancia Å	20.82	2.477	2.064

Los ángulos que se forman son los siguientes:

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
P1 – Ni – P2	94.32	P2 – Ni – N2	99.24
P1 – Ni – N1	99.24	P2 – Ni – O1	171.63
P1 – Ni – N2	83.04	N1 – Ni – N2	176.78
P1 – Ni – O1	88.55	O2 – Ni – O1	89.70
P1 – Ni – O2	171.63	O2 – Ni – N2	88.74
P2 – Ni – N1	83.04	O1 – Ni – N2	88.90
P2 – Ni – O2	88.55		

Con lo cual corroboramos que la geometría del centro de coordinación es de un octaedro poco distorsionado.

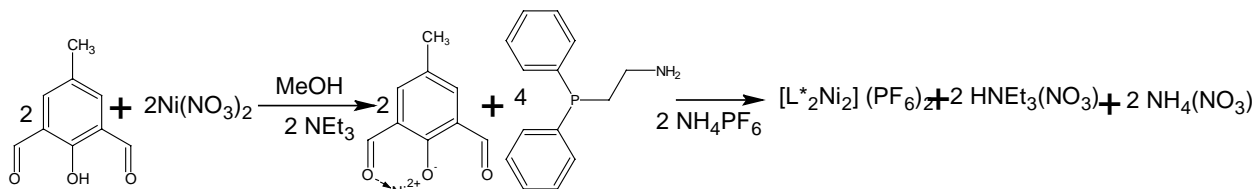
Las distancias interatómicas en el sitio de coordinación libre se encuentran:

Átomos	Distancia (Å):
O1 – N1	2.575
O1 – O2	2.912
N1 – N2	6.954
N1 – P1( o P2 )	3.087

Se observa que los brazos colgantes están contrapuestos y a su vez distantes, no de la manera que se esperaría si se encontrara un átomo coordinado en este espacio, a la vez lo hace buen candidato para ocupar este sitio en una reacción posterior por otro catión, preferentemente del bloque f; los N de los brazos se encuentran peculiarmente más abiertos que los demás átomos donadores.

### 5.3.2.3 Síntesis por hormado

Se realiza la síntesis vía hormado o templado, es decir construyendo “in situ”, al rededor del núcleo metálico el ligante.



Espectro de I.R.:

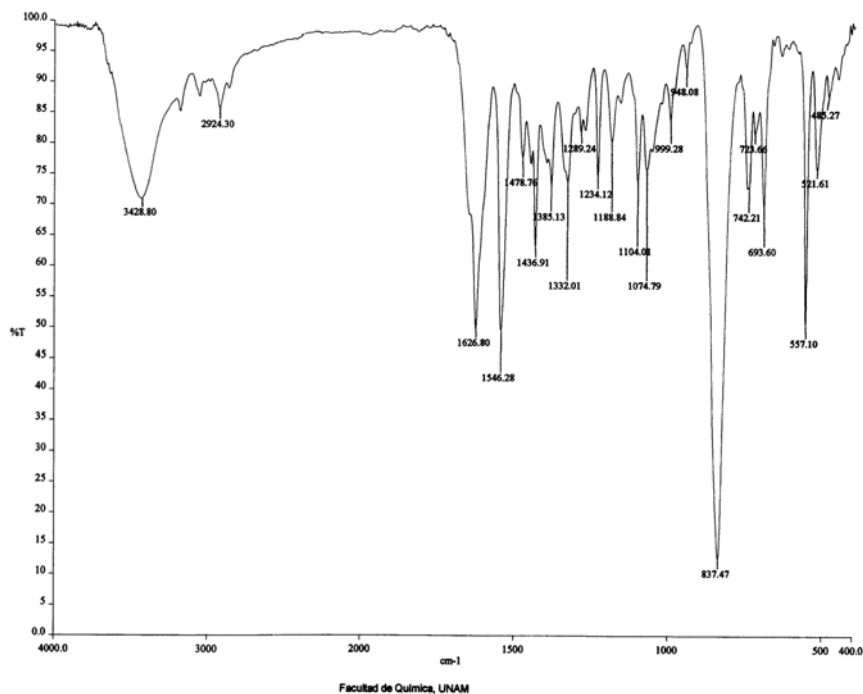


Fig. 87 Espectro de I.R. de  $[L^*_2Ni_2]^{2+}$

Vibración (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Vibración (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3428.80	-OH	1478.76	-CH <sub>2</sub>
2924.30	-CH <sub>2</sub>	837.47	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
1626.80	-C=N	557.10	PPh <sub>2</sub>

En I.R. se tienen las absorciones asociadas a -OH en 3432 ya antes referidas, en 1626.80 corresponde a -C=N, la señal de PF<sub>6</sub><sup>-</sup> aparece en 839.50 y finalmente se encuentra la señal de PPh<sub>2</sub> en 557.10.

Espectroscopía de masas:

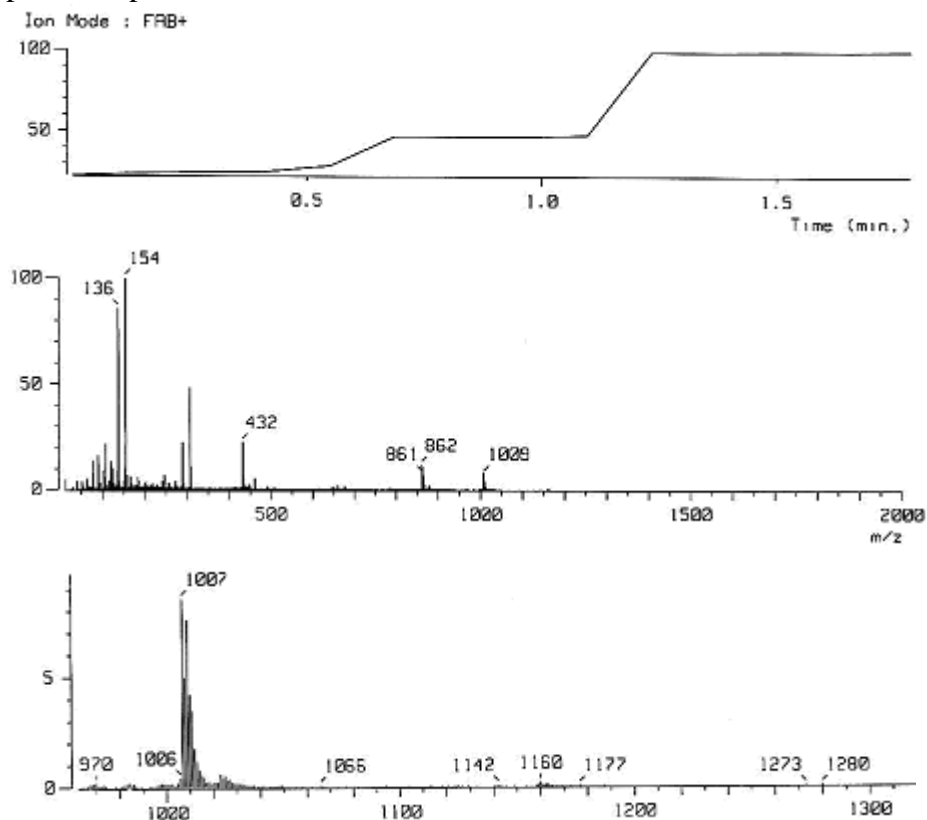


Fig. 88 Espectro de masas de  $[L^*_2Ni]^{2+}$

Los picos más relevantes se muestran a continuación:

Relación (m/z)	Asignación	Relación (m/z)	Asignación
1007	$[L^*_2Ni_2]PF_6$	433	$[L^*Ni]$

Donde L\* se propone con un solo brazo pendiente, lo cual concuerda con lo reportado previamente en la Fig. 16, donde los compuestos de Ni<sup>2+</sup> sintetizados por método de templado coordinan uno de los brazos pendientes; Los fragmentos relevantes se encuentran en: 1007 m/z que corresponde a L\*<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>, L\* Ni<sub>2</sub> el cual se asigna a 433; Los patrones de isotopía muestran que el compuesto es mononuclear con respecto a un ligante por un ion metálico pero siendo a su vez un polímero con relación 2:2

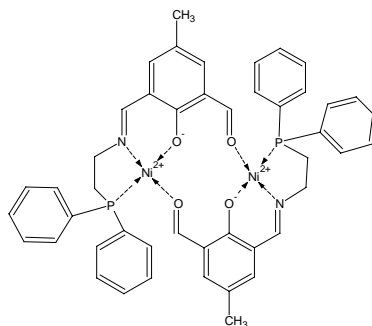


Fig. 89 Fórmula desarrollada del compuesto  $[L^*_2Ni_2]^{2+}$

Se obtienen cristales de características adecuadas para realizar la difracción de Rayos – X, donde se obtienen los siguientes datos:

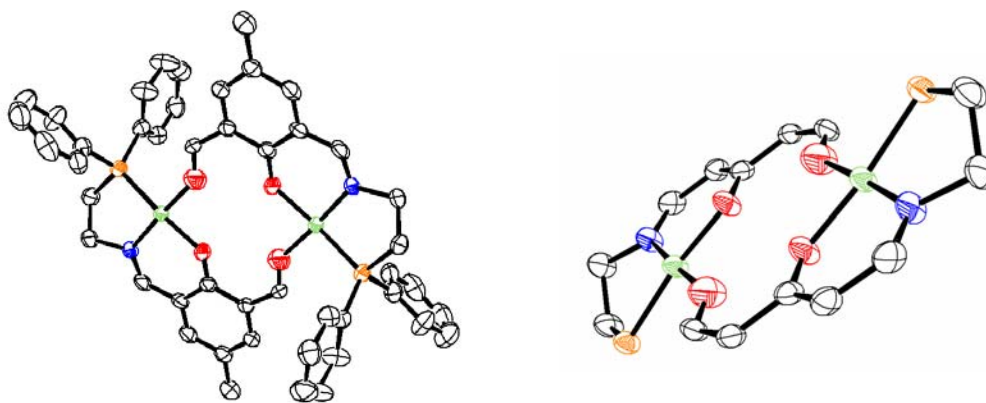


Fig. 90 Representación ORTEP de  $[L^*_2Ni_2]^{2+}$   
(Rojo= O, Azul = N, Naranja = P, Verde = Ni)

Fragmento del centro metálico

Las distancias interatómicas se presentan a continuación:

Átomos:	Distancia (Å):	Átomos	Distancia (Å):
P – Ni	2.166	O1 – Ni	1.894
P – N1	2.801	O2 – Ni	1.888
N – O1	2.745	N – Ni	1.888
P – O1	3.026		

En la tabla se presentan los datos de la unidad asimétrica ya que la molécula se constituye de 2 de éstas unidades.

A continuación se presentan los ángulos interatómicos:

Átomos	Ángulo
N – Ni – P	87.14
N – Ni – O1	176.73
N – Ni – O2	93.28
P – Ni – O1	96.13
P – Ni – O2	172.33
O1 – Ni – O2	83.49

El compuesto es de geometría cuadrada plana quedando los iones  $\text{Ni}^{2+}$  distanciados entre sí dejando en medio un hueco que puede ser ocupado por otro catión ya que el hueco que queda libre es similar al éter benzo-4-corona-12.

Distancias en el espacio libre formado por los átomos de O:

Átomos	Distancia (Å)
O1 – O2	2.518
O2 – O3	2.701
O3 – O4	2.518
O4 – O1	2.701

### Parámetros de celda:

Datos cristalográficos y refinamiento de estructura de Mc17

Código de identificación:	mc17	
Fórmula Empírica:	$\text{C}_{23} \text{H}_{21} \text{F}_6 \text{N Ni O}_2 \text{P}_2$	
Peso fórmula	578.06	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino:	Monoclínico	
Grupo espacial	P2(1)/n	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 10.587(4) Å b = 15.363(4) Å c = 15.207 Å	$\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 106.08^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	2376.6(14) Å <sup>3</sup>	
Z		
Densidad (calculada)	1.616 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	1.020 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1176	
Tamaño del cristal	0.16 x 0.075 x 0.045 mm <sup>3</sup>	
Rango theta para colección de datos	1.92 a 25.99°.	
Rangos de índices	-1 <= h <= 10, -1 <= k <= 18, -18 <= l <= 18	
Reflexiones recolectadas	5186	
Reflexiones independientes	4070 [R(int) = 0.0318]	
Completo a theta = 25.99°	87.5 %	
Decaimiento	33.3%	
Corrección por absorción	-	
Método de refinación	Matriz completa - mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	
Datos / restricciones / parámetros	4070 / 0 / 317	
Certidumbre en F <sup>2</sup>	1.066	
Índices finales R [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0648, w R2 = 0.1532	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1139, w R2 = 0.1754	
Dif. mayor entre cresta y valle	0.588 y -0.599 e. Å <sup>-3</sup>	



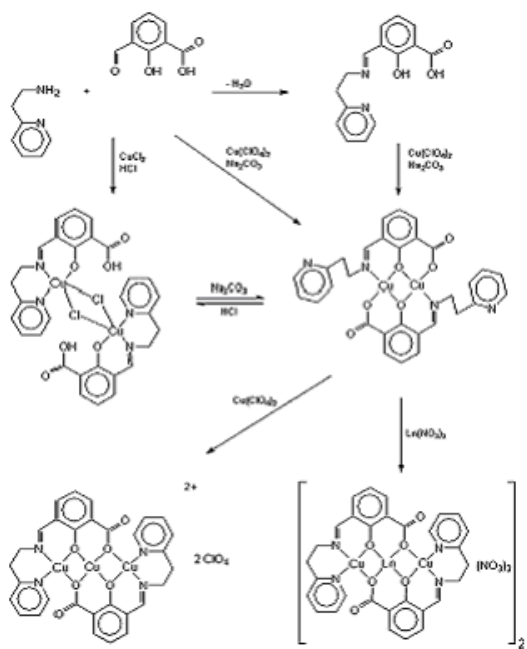


Fig. 30 Compuesto hemicondensado trinuclear<sup>52</sup>

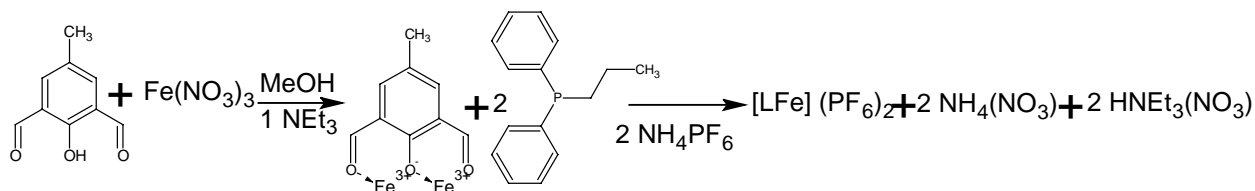
El compuesto obtenido con un solo brazo pendiente y un metal presenta un espacio capaz de alojar otro metal como  $K^+$  o  $Na^+$  dado que es muy similar al éter benzo-4-corona-12 que se utiliza en coordinación con estos iones metálicos.

La síntesis por el método de hormado con  $Ni^{2+}$  resulta en compuestos hemicondensados o con un brazo pendiente, esto se debe a que al coordinarse con el dialdehído le resta reactividad a uno de los carbonilos y al momento de reaccionar con la amina no se logra condensar, como se ilustra en la Fig. 30 que es un compuesto análogo al obtenido en este apartado.

### 5.3.3 Síntesis del complejo con Hierro (III):

#### 5.3.3.1 Síntesis por hormado:

El compuesto de  $Fe^{3+}$  se prepara por medio de la síntesis por hormado donde la síntesis realizada se esquematiza de la siguiente forma:



Se obtiene un precipitado morado oscuro, muy nítido y brillante, el cual se caracteriza por I.R. así como por espectroscopía de masas:

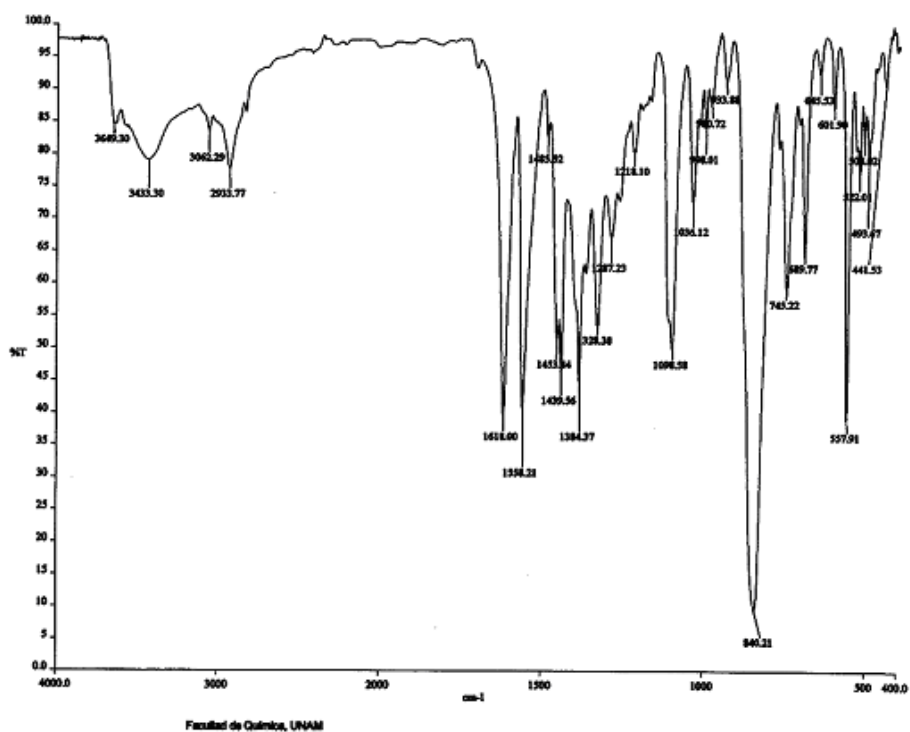
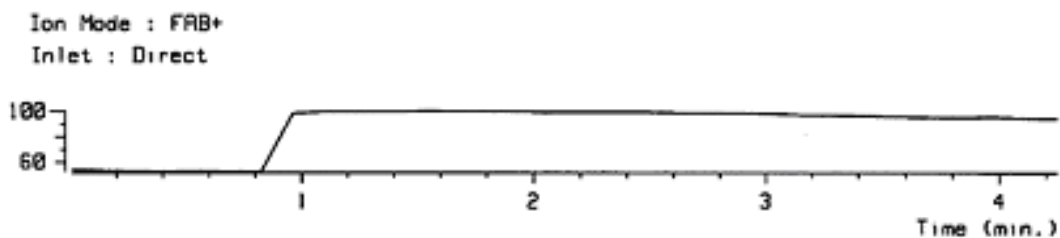


Fig. 91 Espectro de I.R. de  $[LFe]^{2+}$

Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación	Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3649.30	-NH	1618.00	-N=C
3433.30	-OH	840.21	$\text{PF}_6^-$
3062.29	$-\text{CH}_{\text{ar}}$	557.91	$\text{PPh}_2$
2933.77	$-\text{CH}_2$		

Como en los compuestos previamente reportados es posible observar las bandas características de cada grupo funcional, pero la diferencia principal es la presencia de la señal de -NH, lo cual indica que es posible que haya parte del reactivo 2-(difenilfosfino)etilamina sin reaccionar o bien que se descompone formando -NH.

Espectro de masas:



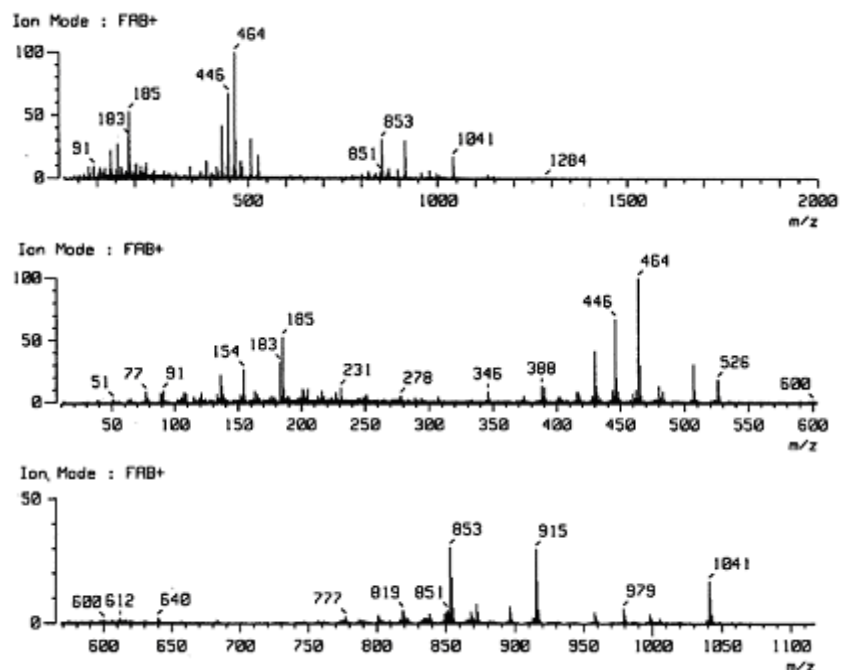


Fig. 92 Espectro de masas del compuesto  $[LFe]^{2+}$

Se aprecian los fragmentos siguientes los cuales tienen mayor relevancia:

Relación (m/z)	Asignación	Relación (m/z)	Asignación
1041	$[LL^*Fe]+8$	462	$[L^*Fe] + MeOH$
915	$[L^*_2Fe_2] (AcO^-)$	447	$[L^*Fe] + OH$
860	$[L^*_2Fe_2]$	430	$[L^*Fe]$
641	$[LFe]$		

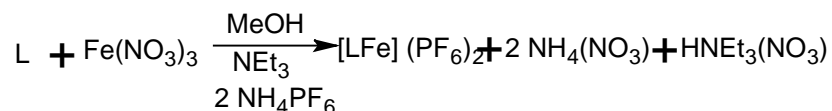
$L^*$  Se presenta cuando el ligante está hemicondensado (similar al compuesto de  $[L^*Ni]$ ) es decir que reaccionó solo uno de los brazos pendientes y por medio de los patrones isotópicos se corrobora la presencia de los compuestos principalmente mononucleares

Por medio de éstos análisis es complicado poder asegurar solo una de las estructuras presentes, y al extraer el disolvente por evaporación, se obtienen pequeños cristales en forma de agujas concéntricas, lo cual no es útil para poder obtener la difracción de Rayos – X.

Las fórmulas posibles de los compuestos son:  $[L^*_2Fe](PF_6)$ ,  $[L_2Fe](PF_6)$ , teniendo en el espectro de masas una abundancia relativa prácticamente nula de  $[L_2Fe_2H_2]$

#### 4.3.3.2 Síntesis directa:

A continuación se esquematiza la reacción efectuada:



El producto obtenido fue aislado por evaporación lenta y precipitación, posteriormente filtrado al vacío obteniendo un precipitado morado, muy oscuro y brillante.

### Espectro de I. R.:

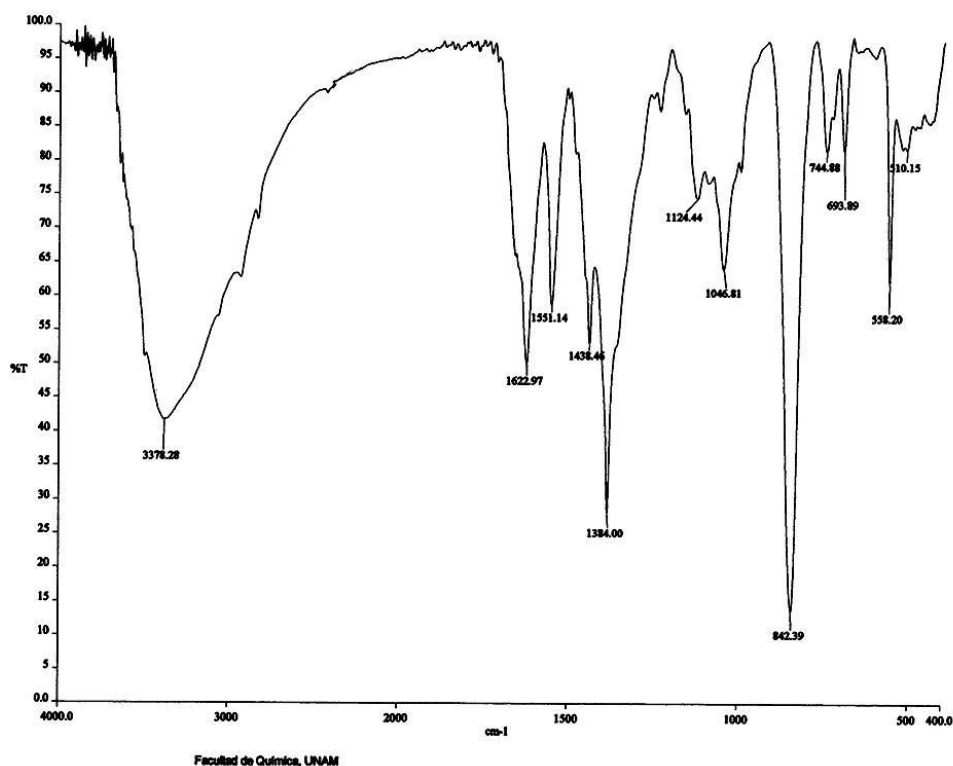
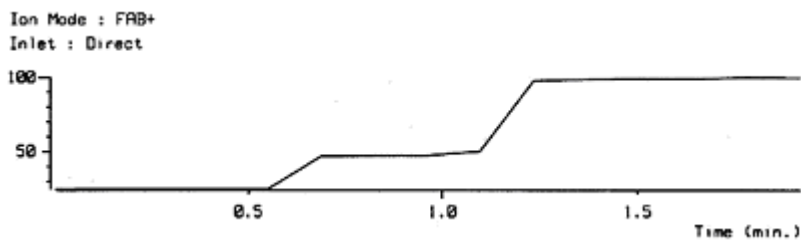


Fig. 93 Espectro de I.R. de  $[LFe]^{2+}$

Vibración (cm-1)	Asignación	Vibración (cm-1)	Asignación
3378.28	-OH	842.39	$PF_6^-$
1622.97	$NO_3$	558.20	$PPh_2$
1384	$Fe(OH)_3$		

Es de notar que la absorción del -OH es de gran intensidad por lo cual se infiere que se trata de parte de la materia prima, también se aprecia la precipitación de un polvo de color rosado en la parte inferior del matraz, el cual se identifica como  $Fe(OH)_3$  el cual es producido por la gran acidez del catión  $Fe^{3+}$  y que reacciona con la humedad del MeOH

Espectro de masas:



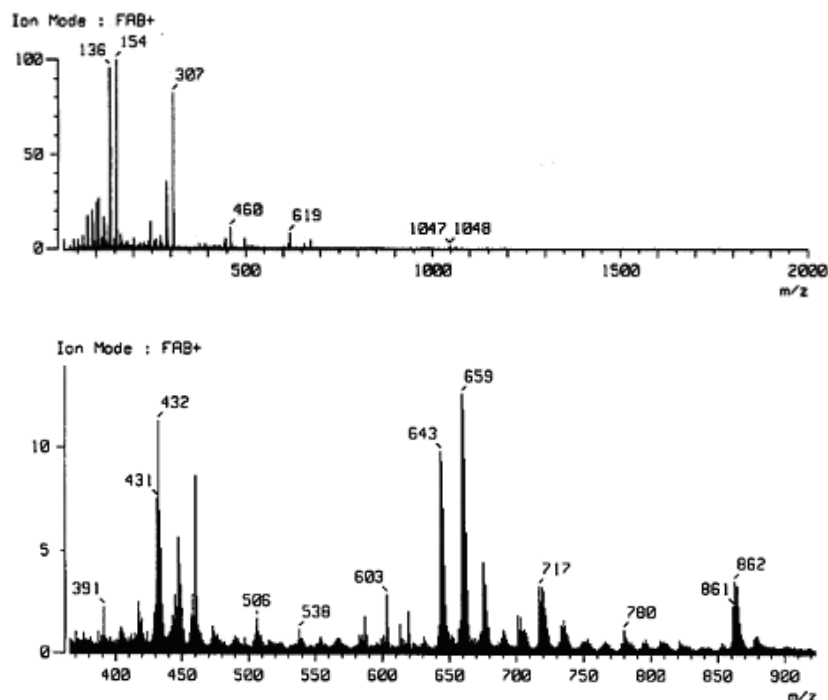


Fig. 94 Espectro de masas del compuesto  $[\text{LFe}]^{2+}$

Relación (m/z)	Asignación	Relación (m/z)	Asignación
659	$[\text{LFe}]^+ \text{OH}^-$	641	$[\text{LFe}]$

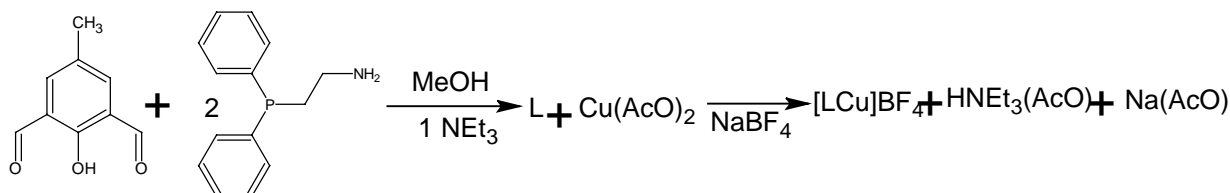
Las señales obtenidas son importantes para poder sugerir alguna estructura posible del compuesto, descartando algunas posibilidades como la de  $[\text{LFe}_2]$ , debido a que la señal es prácticamente despreciable, proponiéndose la fórmula siguiente:  $[\text{LFe}]\text{PF}_6$ , pero debido a que los patrones isotópicos muestran una gran variedad de posibilidades no se propone un producto único.

### 5.3.4. Síntesis del compuesto de Cobre (II)

#### 5.3.4.1 Síntesis directa con el ligante recién preparado:

Se hace la síntesis del compuesto de  $\text{Cu}^{2+}$ , sintetizando al ligante poco tiempo antes de utilizarse, previo a la coordinación del metal, esto es con el fin de evitar su descomposición y así mismo la formación de subproductos de degradación.

El esquema de reacción ilustra la forma en que se sintetizó este compuesto:



Se agrega como precipitante  $\text{NaBF}_4$ , y el polvo obtenido se caracteriza por los diferentes métodos antes mencionados.

Espectro de I.R.:

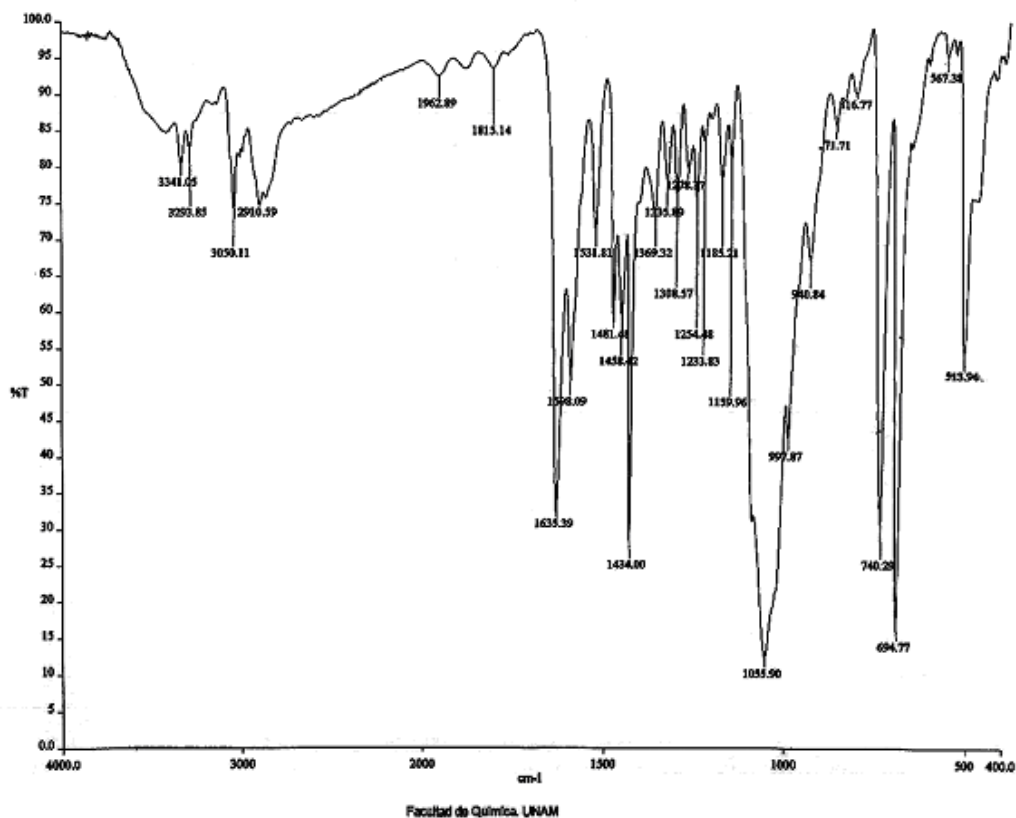


Fig. 95 Espectro de I.R de [LCu]BF<sub>4</sub>

Vibración (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Vibración (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3480 aprox	-OH	1635.36	-N=C
3341.05, 3293.89	-NH	1055.9	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
3050.11	-CH <sub>ar</sub>	694.77	-PPh <sub>2</sub>
2910.56	-CH <sub>2</sub>		

Se analiza el polvo mediante I. R. obteniendo los siguientes resultados: la absorción que se presenta en 3341.05 corresponde a aminas(-NH), se ve también la señal de CH<sub>ar</sub> en 3050.11; se aprecia la señal de CH<sub>2</sub> en 2910.59; una de las señales necesarias para poder ver que el compuesto es diferente a la materia prima es la señal de -N=C que se presenta en 1635.39, debido a que el contraión utilizado es BF<sub>4</sub><sup>-</sup> la señal aparece 1055.9 no en 880(aprox.) como en el caso de PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

El espectro de masas:

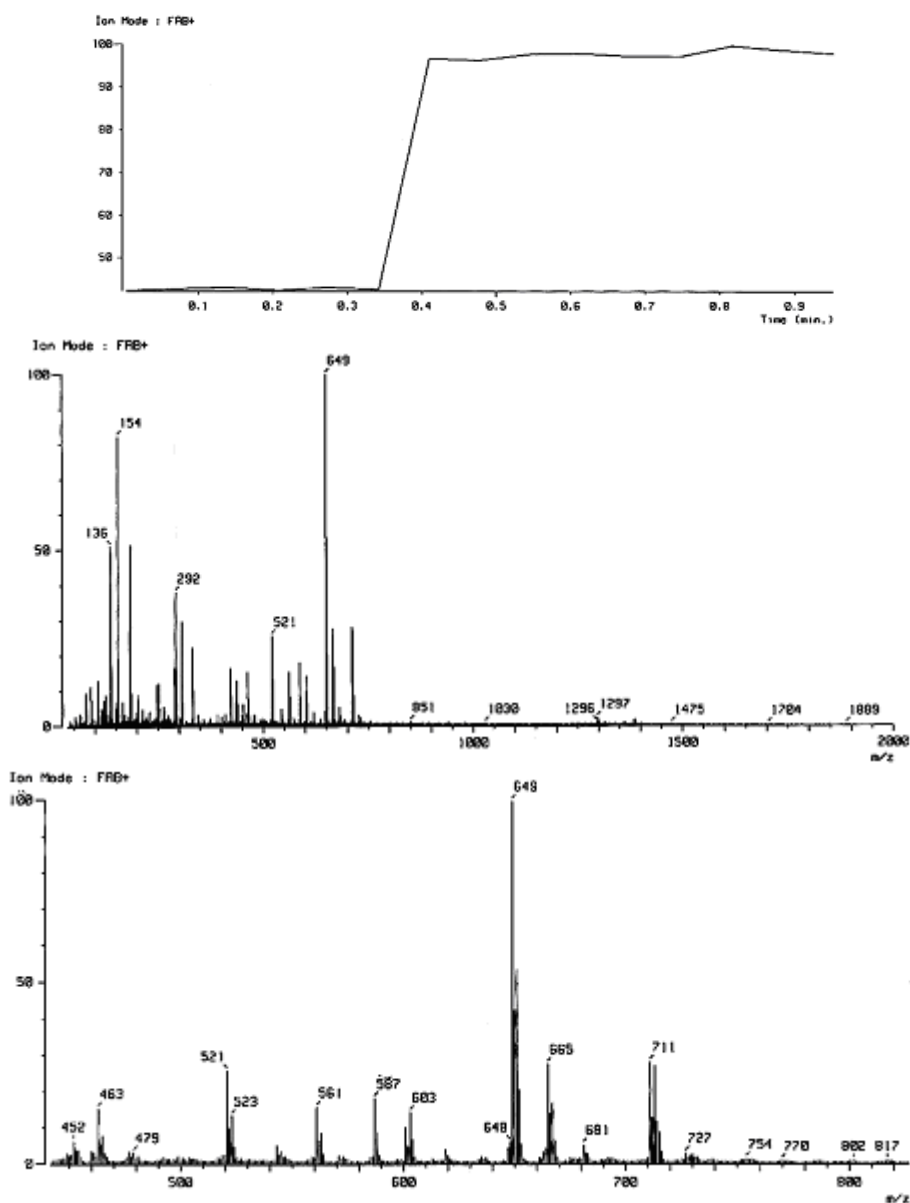


Fig. 96 Espectro de masas de  $[LCu]BF_4$

Los siguientes fragmentos tienen especial interés:

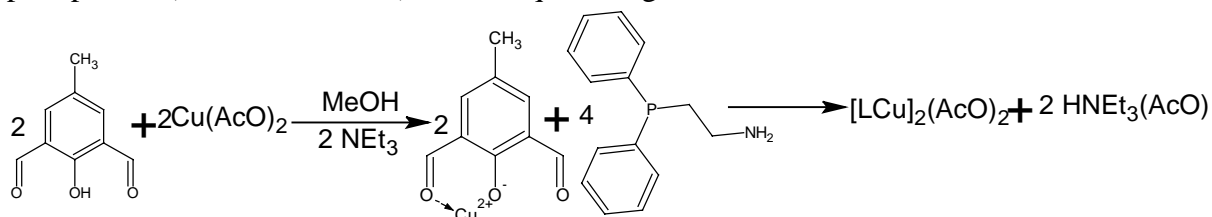
Relación m/z	Asignación	Relación m/z	Asignación
711	$[LCu_2]$	648	$[LCu]$
665	$[LCu] + OH^-$	585	L

Se observan los siguientes fragmentos significativos: L = 585,  $[LCu]$  = 648,  $[LCu] + OH^-$  = 665;  $[LCu_2]$  = 711; dado que los patrones isotópicos de Cu para el mononuclear son 2, uno de seis picos donde está el 100% de abundancia relativa y el otro donde es casi del 50% de 4 picos; mientras que el dinuclear son 3 donde se encuentran como 100%, 80% y 20% respectivamente es complejo poder afirmar la presencia de uno de estos.

Es factible encontrar arreglos cristalinos con alto grado de complejidad lo cual complica la caracterización de dichos compuestos. Lo ideal en este caso sería tener a un producto similar al mostrado en la Fig. 17 el cual es un compuesto binuclear con un solo ligante, pero por medio de los análisis realizados se propone que el producto tiene la fórmula molecular siguiente:  $[\text{LCu}_2](\text{BF}_4)_3$

#### 5.3.4.2 Síntesis por templado sin precipitante:

Se hace la reacción de  $\text{Cu}^{2+}$  por templado una vez más pero ahora en ausencia del precipitante ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$  o  $\text{NaBF}_4$ ). En el esquema siguiente se ilustra la reacción efectuada:



Se obtiene un precipitado con forma de polvo de color verde, el cual se caracteriza por los métodos antes mencionados.

Espectro de I.R.:

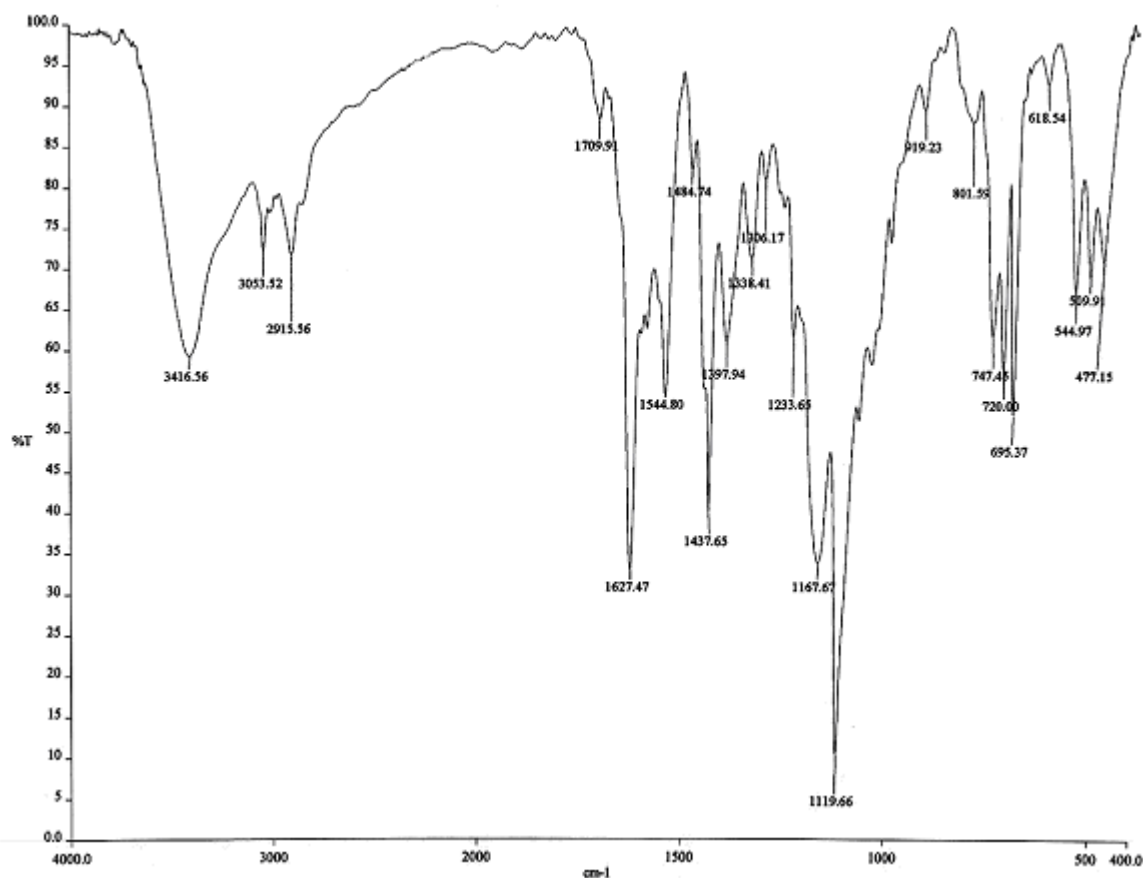


Fig. 97 Espectro de I.R. de  $[\text{LCu}]_2$



Las vibraciones observadas son las siguientes:

Vibración (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Vibración (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3416.56	-OH	1119.66	AcO <sup>-</sup>
2915.56	-CH <sub>2</sub>	695.37	PPh <sub>2</sub>
1627.47	-C=N		

Se observa a diferencia de los otros compuestos la presencia de el ion AcO<sup>-</sup> el cual funge como anión para poder estabilizar a la molécula.

Espectro de masas:

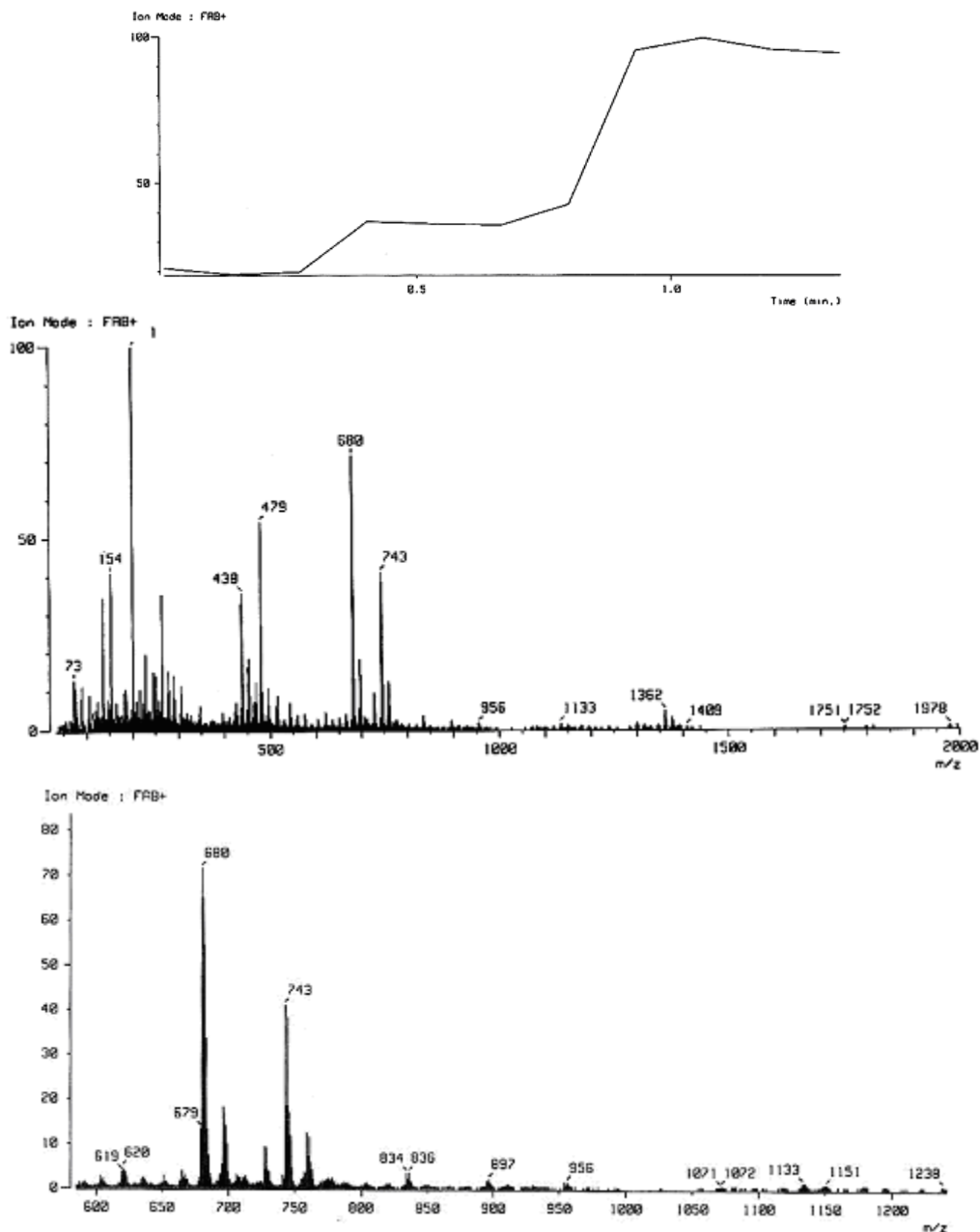


Fig. 98 Espectro de masas de [LCu]<sup>2+</sup>

Relación m/z	Asignación
771	[LCu <sub>2</sub> ] + AcO <sup>-</sup>
743	[LCu <sub>2</sub> ] + MeOH
680	[LCu] + MeOH

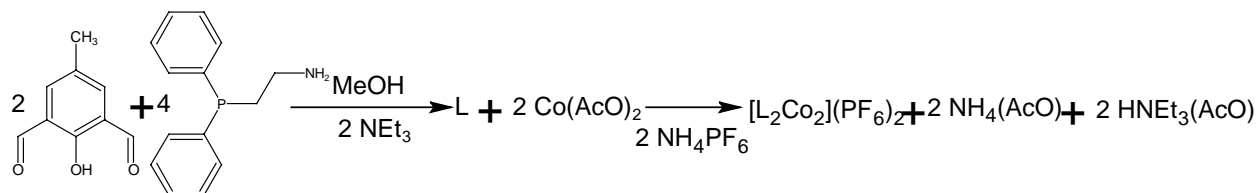
Se identifican con cierta dificultad los patrones isotópicos característicos de [LCu<sub>2</sub>] MeOH + H<sub>2</sub> en 743 y en 680 el asignado a [LCu] MeOH con una abundancia relativa del 80% con lo cual se propone la fórmula del compuesto [LCu<sub>2</sub>] (AcO)<sub>2</sub>.

Los patrones isotópicos en este caso no muestran las diferencias necesarias para poder despreciar uno de los 2 compuestos, por lo cual se infiere que al menos hay 2 productos que se encuentran presentes.

### 5.3.5 Síntesis del compuesto de Cobalto (II)

#### 5.3.5.1 Síntesis directa:

La síntesis directa se lleva a cabo preparando momentos antes el ligante, lo cual da muy buenos resultados ya que no sufre descomposición al coordinarse y se puede obtener un compuesto cristalino de buenas características.



El producto fue caracterizado por los métodos ya mencionados.

### Espectro de I.R.:

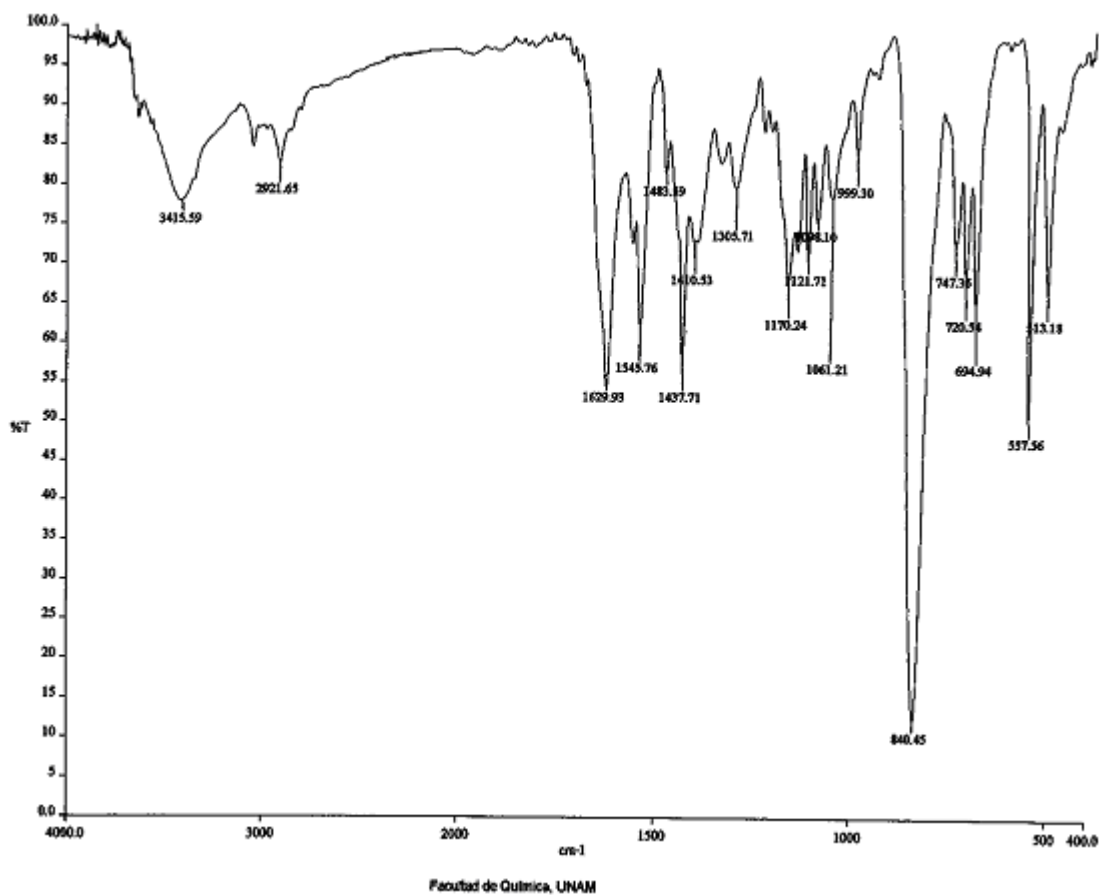


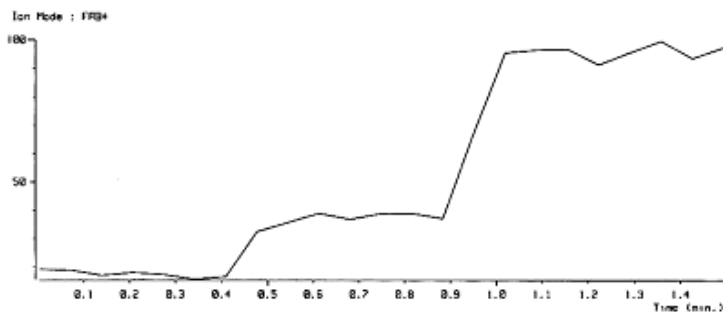
Fig. 99 Espectro de I.R. de  $[LCo]PF_6$

Se encuentran las vibraciones características siguientes:

Vibración ( $cm^{-1}$ )	Asignación	Vibración ( $cm^{-1}$ )	Asignación
3415.59	-OH	1629.93	-C=N
+3050	-CH <sub>ar</sub>	840.45	PF <sub>6</sub>
2921.68	-CH <sub>2</sub>	557.56	PPh <sub>2</sub>

Donde se observa las señales características usuales, dándonos una buena orientación acerca del producto obtenido, siendo similar a los análogos con otros cationes metálicos, donde no se encuentra tan definida la banda de la imina como en los casos anteriores.

Espectro de masas:



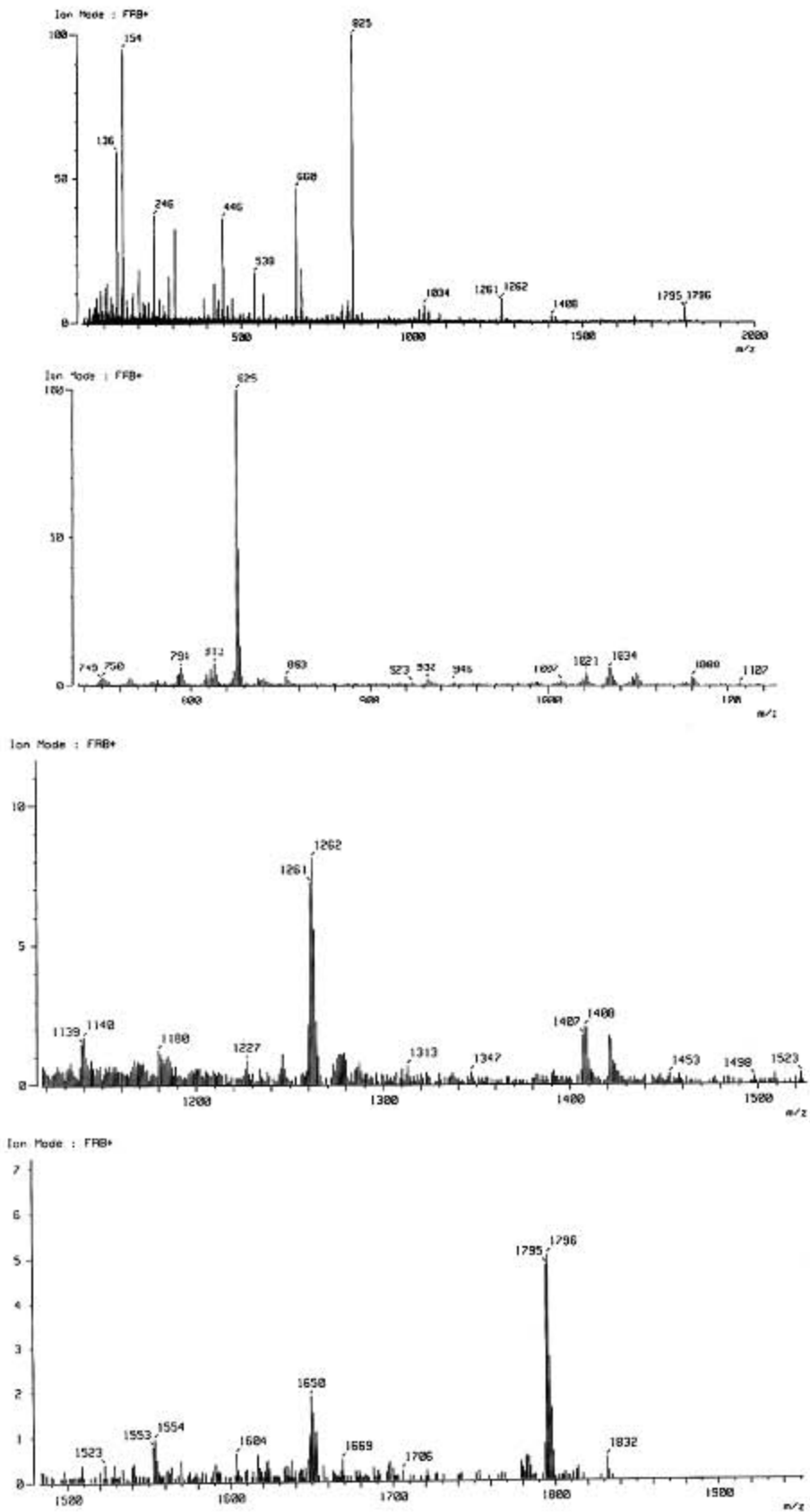


Fig. 100 Espectro de masas de [LCo]PF<sub>6</sub>

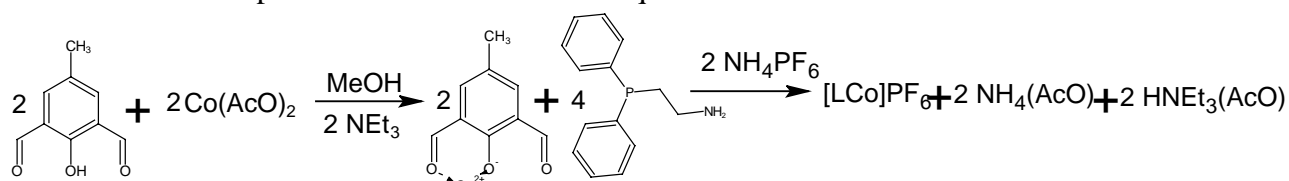
Donde se identifican por medio del espectro de Masas (FAB<sup>+</sup>) los siguientes fragmentos:

Relación (m/z)	Asignación	Relación (m/z)	Asignación
1796	[L <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> ] + (PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> + (AcO)	825	[LCo] + PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
1261	[L <sub>2</sub> Co] + MeOH	662	[LCo] + OH <sup>-</sup>

Los fragmentos encontrados son relacionados con estructuras posibles, con lo cual se proponen las siguientes fórmulas: [L<sub>3</sub>Co], [L<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, [L<sub>2</sub>Co], [LCo] PF<sub>6</sub>, siendo este último el mas probable debido a la intensidad del pico, el cual corresponde al pico base del espectro de masas.

### 5.3.5.2 Síntesis por hormado:

La reacción por vía hormado la cual se esquematiza a continuación:



El producto es un polvo color verde oscuro, el cual se caracteriza por métodos espectroscópicos antes utilizados.

Espectro de I.R.:

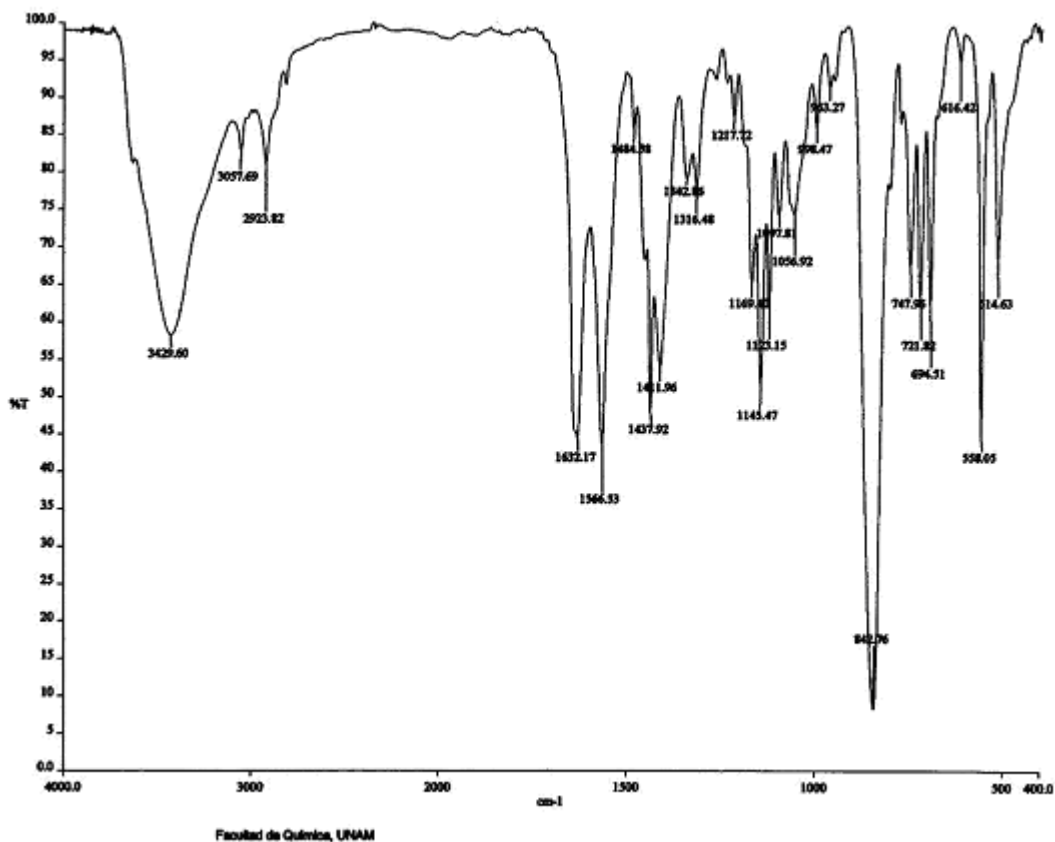


Fig. 101 Espectro de I. R. de [LCo]PF<sub>6</sub>

Las vibraciones identificadas son las siguientes:

Vibración (cm-1)	Asignación	Vibración (cm-1)	Asignación
3429.60	-OH	1632.17	-C=N
3057.69	-CH <sub>ar</sub>	842.26	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
2923.82	-CH <sub>2</sub>	558.05	PPh <sub>2</sub>

Espectro de masas:

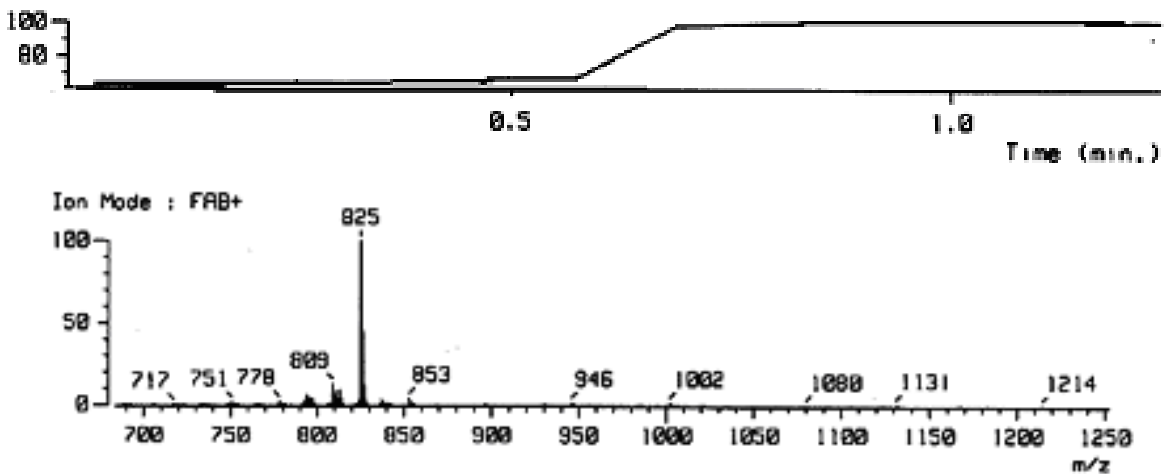


Fig. 102 Espectro de masas de [LCo]PF<sub>6</sub>

Donde se identifican la siguiente fracción:

Relación m/z	Asignación
825	[LCo]PF <sub>6</sub>

Debido a que en el espectro de masas se encuentra el pico base en la masa correspondiente a [LCo]PF<sub>6</sub> es muy factible que éste sea el producto obtenido como principal el cual difiere al compuesto reportado con la Fig. 27<sup>46</sup> a que se esperaba fuera similar, mas si siéndolo a los compuestos de la Fig.17<sup>36</sup> siendo mononuclear, de manera similar al sintetizado mediante la síntesis directa, lo cual permite ver que no hay variación en los productos obtenidos probablemente.

#### 5.4 *Discusión General:*

Los compuestos previamente reportados son sencillos de sintetizar mas no así su caracterización, ya que se requieren diversos estudios o análisis para poder determinar la estructura de éstos.

El ligante presenta gran inestabilidad al aire y a la humedad descomponiéndose y no siendo útil para la síntesis de los compuestos de coordinación por lo cual hay que sintetizarlo momentos antes de que sea utilizado o bien asegurarse que esta suficientemente puro purificándose en una columna de alúmina antes de utilizarse.

Dependiendo de la forma de sintetizarlo se pueden obtener diferentes compuestos ya sea el hemicondensado binuclear (5.3.2.3) el cual fue sintetizado por hormado o bien como el compuesto mononuclear (5.3.2.2) que fue sintetizado de manera directa pero con el ligante preparado momentos antes de utilizarse.

Los compuestos de coordinación obtenidos son útiles para sentar las bases para estudiar complejos con metales de la primera y segunda serie de transición tales como Os, Ir, Ru, Rh, y Pd y Pt.

Los compuestos de  $Ni^{2+}$  son mas fáciles de caracterizar debido a que se obtienen cristales de características adecuadas para poder realizar los análisis de difracción de Rayos – X de monocristal los cuales contienen información sumamente precisa de la geometría del compuesto.

Los compuestos de  $Co^{2+}$  pese a obtener monocristales no es posible realizar la difracción de Rayos – X debido a que pierde cristalinidad el monocristal en los análisis de difracción. Los estudios que permiten su análisis principalmente son los de Espectrometría de masas los cuales refieren a un compuesto sin importar el tipo de síntesis realizada.

Los compuestos de  $Zn^{2+}$  tienen el inconveniente que al cristalizar tienen buenas características para la difracción, pero pierden cristalinidad con la radiación de Rayos – X, mas los otros análisis permiten esbozar que el producto obtenido es un compuesto dimérico binuclear.

Los compuestos de  $Cu^{2+}$  son difíciles de obtener ya que presenta también equilibrios red-ox y de coordinación que se aprecian por cambios de coloración dependiendo de la temperatura cuando se encuentran en solución, con lo cual presenta mucha mayor variación en los posibles resultados; estudiándose los polvos obtenidos por medio de espectroscopía de masas principalmente.

El compuesto de  $Fe^{3+}$  se sintetiza de manera sencilla pero los cristales que se obtienen dificultan su estudio debido a que no son monocristales, mas los análisis de espectroscopía de masas muestran que en este compuesto pueden haber 2 diferentes productos dependiendo del tipo de síntesis con la cual se obtenga, teniendo el compuesto hemicondensado y el condensado esperado, los cuales se aprecian mediante los análisis de espectroscopía de masas.

## 6. Conclusiones:

- ✓ Se sintetizó exitosamente el ligante *2-{bis[2-(difenilfosfino)etil]imino}metil)-4-metilfenol* el cual fue caracterizado, presentando la problemática de ser un compuesto (análogamente a su precursor 2-(difenilfosfino)etilamina) sensible al aire y a la luz.
- ✓ Fueron sintetizados siete nuevos compuestos de coordinación con el ligante *2-{bis[2-(difenilfosfino)etil]imino}metil)-4-metilfenol* (dos de  $Zn^{2+}$ , dos de  $Ni^{2+}$ , 1 de  $Co^{2+}$ , uno de  $Cu^{2+}$ , y uno de  $Fe^{3+}$ ).
- ✓ Se determinó estructuralmente el compuesto “End Off” binuclear de  $Zn^{2+}$ , así como los compuestos de  $Ni^{2+}$ , el hemicondensado binuclear y el mononuclear con dos ligantes.
- ✓ La ruta sintética utilizada afecta directamente en la obtención del producto ya que al modificar esta se obtienen compuestos diferentes como es el caso de la síntesis directa del compuesto de  $Ni^{2+}$  que da como producto un compuesto mononuclear y la de hormado el compuesto binuclear hemicondensado.
- ✓ La ruta de templado en el compuesto de  $Ni^{2+}$  genera el compuesto hemicondensado debido que al coordinarse al ion metálico al dialdehído resta reactividad a uno de los carbonilos impidiendo así la condensación de la amina con dicho carbono.
- ✓ En el caso de la síntesis directa es necesario sintetizar al ligante momentos antes de utilizarlo ya que se descompone con relativa facilidad como su precursor fosfinamina y que una vez que el metal se coordina es prácticamente nula esta descomposición es decir que el ion metálico estabiliza el compuesto.
- ✓ La caracterización de los compuestos es muy compleja sin la difracción de Rayos – X de monocristal por lo cual no es posible establecer una geometría de coordinación o el entorno de coordinación del ion metálico.
- ✓ Con los compuestos caracterizados por Rayos – X de monocristal es posible determinar que en la fosfina si se coordina con el ion  $Ni^{2+}$ , no siendo así para el compuesto de  $Zn^{2+}$ .



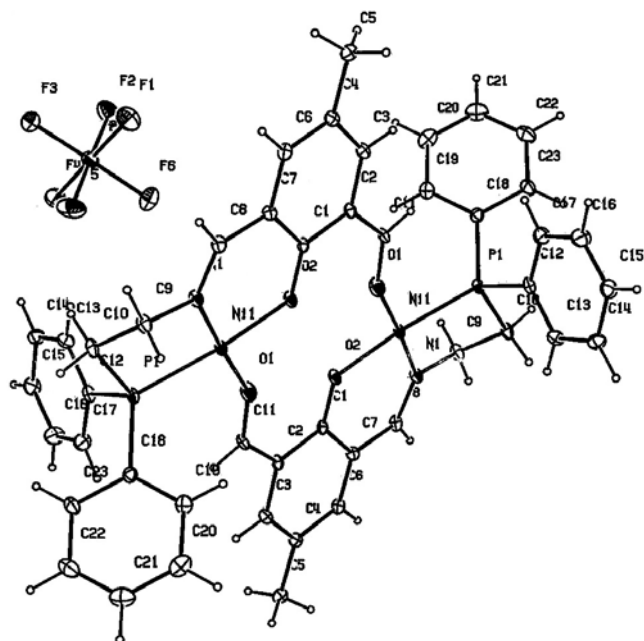
## 7. Bibliografia

- (1) Lisowski, J. *Inorg. Chim. Acta* (1999), 285, 233.
- (2) Suzuki, M.; Furutachi, H.; Ökawa, H. *Coord. Chem. Rev.* 2000, 105-129.
- (3) Robson, R. *Aust. J. Chem.* 1970, 23, 2217.
- (4) Robson, R. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1970, 6, 125.
- (5) Lindoy, L. F. *Pure appl. Chem.* 1989, 61, 1575.
- (6) Skuratowics, J. S.; Madden, I. L.; Busch, D. H. *Inorg. Chem.* 1977, 16, 1721.
- (7) Solomon, E. I.; Sundaram, M.; Machonkin, T. E. *Chem. Rev.* 1996, 96, 2563.
- (8) Magnus, K. A.; Ton-That, H.; Carpenter, J. E. *Chem. Rev.* 1994, 94, 725.
- (9) Stenamp, R. E. *Chem. Rev.* 1994, 94, 715.
- (10) Wallar, B. J.; Lipscomb, J. D. *Chem. Rev.* 1996, 96, 2625.
- (11) Vigato, P.; Tamburini, S. *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248, 1717-2128.
- (12) Adhikary, B.; Nanda, K. K.; Das, R.; Venkatsubramanian, K.; Paul, P.; Nag, K. *J. Chem. Res.(M)* (1992), 2755.
- (13) Van der Schaff, P. A.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Hogerheide, W. J. J. *Inorg. Chem.* 1993, 32, 4111.
- (14) Zanello, P.; Tamburini, S.; Vigato, P.; Mazzocchin, G. A. *Coord. Chem. Rev.* 1987, 77, 165.
- (15) Chen, X.; Zhan, S.; Hu, C.; Meng, Q.; Shun, J. *Inorg. Chim. Acta* (1977), 95, 260.
- (16) Sibg-Wilmotand, N. A.; Kahwa, I. A. *Am. Chem. Soc.* 2000, 393.
- (17) Kersting, B. *Eur. J. Inorg. Chem* 1998, 1071.
- (18) Kersting, B.; Siebert, D. *Inorg. Chem.* 1998, 3820.
- (19) Hogerheide, M. P.; Ringelberg, S. N.; Janssen, M. D.; Boersma, J.; Spek, G.; G., V. K. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1195.
- (20) Janssen, M. D.; Rijnberg, E.; de Wolf, E.; Hogerheide, M. P.; Kruis, D.; Koojiman, H.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 6735.
- (21) Dilworth, J. R.; Zheng, Y.; Griffiths, D. V. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 1877.
- (22) Guo, S.; Fenton, D. E. *Inorg. Chem. Acta* 1994, 223, 169.
- (23) Atkins, J.; Black, D.; Blach, A. J.; Marin-Becerra, A.; Parsons, S.; Ruiz Ramirez, L.; Schroder, M. *Chem. Commun.* 1996, 457.
- (24) Sargerson, A. M. *Pure Appl. Chem.* 1986, 58, 1511.
- (25) Kang, S.; Kim, M.; Lee, H.; Kang, Y.; Zin, W.; Kim, K. *Chem. Commun.* 1999, 93.
- (26) Rudkevick, W.; Stauthamer, W. P. R. V.; Verboom, W. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 9671.
- (27) Bullita, E.; Guerreiro, P.; Tamburini, S.; Vigato, P.; Less, J. *Common. Met.* 1989, 153, 211.
- (28) Casellato, U.; Guerreiro, P.; Tamburini, S.; Vigato, P.; Benelli, C. *Inorg. Chem. Acta* 1993, 207, 39.
- (29) Adams, H.; Bailey, N.; Carlisle, W. D.; Fenton, D. E.; Rossi, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 1271.
- (30) Brianese, N.; Casellato, U.; Tamburini, S.; Tomasin, P.; Vigato, P. *Inorg. Chem. Acta* 1998, 272, 235.
- (31) Zeng, Q.; Gou, S.; He, L.; Gong, Y.; You, X. *Inorg. Chim. Acta* 1999, 287, 14.
- (32) Aono, T.; Wada, H.; Yonemura, M.; Furutachi, H.; Ohba, M.; Okawa, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997), 30, 3029.
- (33) Beer, P. D.; Smith, D. K. *Progress in Inorg. Chem.*; John Wiley & Sons, 1997.

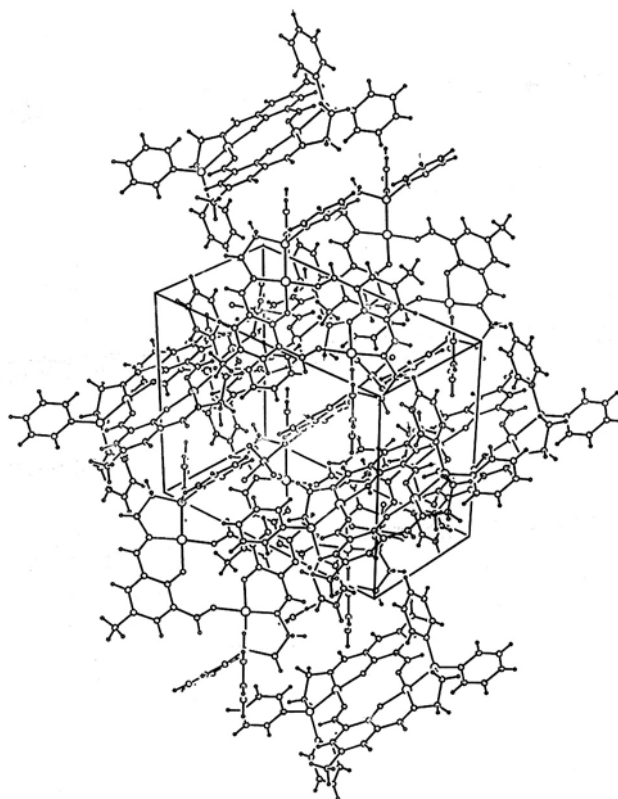
- (34) Howell, R. C.; Spence, K. V. N. S.; Kahwa, I. A.; White, A. J. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 961.
- (35) Theil, S.; Yerande, R.; Chikata, R.; Dahan, F.; Bosselasou, A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6279.
- (36) Guerriero, P.; Ajo`, D.; Vigato, P. A.; Casellato, U.; Zanello, P.; Graziani, R. *Inorg. Chim. Acta* (**1988**), *141*, 103;.
- (37) Mikuriya, M.; Tuyii, T.; Tokii, T.; Kawamori, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (**1993**), *66*, 1675;.
- (38) Higuchi, C.; Sakiyama, H.; Okawa, H.; Isobe, R.; Fenton, D. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (**1994**), 1097;.
- (39) Adams, H.; Fenton, D. E.; Haque, S. R.; Heath, S. L.; Ohba, M.; Okawa, H.; Spey, S. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (**2000**), 1849.
- (40) Casellato, U.; Tamburini, S.; Tomasin, P.; Vigato, P. A.; Aime, S.; Barge, A.; Botta, M. *Chem. Commun.* (**2000**), 145.
- (41) Bailey, N.; Fenton, D. E.; Phillips, C. A.; Casellato, U.; Tamburini, S.; Vigato, P.; Graziani, R. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *109*, 91.
- (42) Graziani, R.; Vidali, M.; Rizzardi, G.; Casellato, U.; Vigato, P. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *36*, 145.
- (43) Casellato, U.; Guerriero, P.; Tamburini, S.; Sitran, S.; Vigato, P. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (**1991**), 2145;.
- (44) Das, R.; Cheng, C. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1081.
- (45) Liable-Sands, L. M.; Incarvito, C.; Theingold, A. L.; Ruin, C. J.; Gavrilova, L.; Bosnich, B. *Inorg. Chem.* (**2001**), *40*, 2147.
- (46) De Angelis, S.; Solari, E.; Gallo, E.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Inorg. Chem.* (**1996**), *35*, 5995.
- (47) Mikuriya, M.; Hashimoto, Y.; Nakashima, S. *Chem. Commun.* (**1996**), 295.
- (48) Stelzig, L.; Steiner, A.; Chansou, B.; Tuchagues, J.-P. *Chem. Commun.* (**1998**), 771.
- (49) Erxleben, A.; Schumacher, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* (**2000**), 3039.
- (50) Motoda, K.-I.; Aiba, M.; Kokubo, C.; Matsumoto, N.; Okawa, H. *Chem. Lett.* (**1995**), 1065.
- (51) Geetha, K.; Nethaji, M.; Chakravarty, A. R. *Inorg. Chem.* (**1997**), *36*, 6134.
- (52) Erxleben., A., *Inorg. Chem* (**2001**), *40*, 208.
- (53) Nanda, K. K.; Addison, A. W.; Paterson, N.; Sinn, E.; Thompson, L. K.; Sakaguchi, U. *Inorg. Chem.* (**1998**), *37*, 1028.
- (54) Black, D.; Blake, A. J.; Dancey, K. P.; Harrison, A.; McPartlin, M.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Whittaker, G.; Schröder, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (**1998**), 3953.
- (55) Formica, M.; Fusi, V.; Giorgi, L.; Micheloni, M.; Palma, P.; Pontellini, R. *Eur. J. Org. Chem.* (**2002**), 402.
- (56) Gagué; Al., E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4073.
- (57) Pretsch; Clerc; Seibl; Simon, 2000.

## 8. Apéndice: datos cristalográficos de los compuestos de Ni<sup>2+</sup>;

En el compuesto hemicondensado se obtienen los siguientes resultados a partir de la difracción de Rayos – X donde se obtienen los siguientes parámetros y estructuras:



Representación ORTEP del arreglo cristalino



Representación del arreglo cristalino del compuesto.

## Parámetros de celda:

Table 1. Crystal data and structure refinement for mc17

Identification code	mc17	
Empirical formula	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> F <sub>6</sub> N Ni O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	
Formula weight	578.06	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 10.587(4) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 15.363(4) Å	$\beta = 106.08(3)^\circ$ .
	c = 15.207(5) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	2376.6(14) Å <sup>3</sup>	
Z		
Density (calculated)	1.616 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.020 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1176	
Crystal size	0.16 x 0.075 x 0.045 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.92 to 25.99°.	
Index ranges	-1 ≤ h ≤ 10, -1 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	5186	
Independent reflections	4070 [R(int) = 0.0318]	
Completeness to theta = 25.99°	87.5 %	
decay	33.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4070 / 0 / 317	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.066	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0648, wR2 = 0.1532	
R indices (all data)	R1 = 0.1139, wR2 = 0.1754	
Largest diff. peak and hole	0.588 and -0.559 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mc17. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7668(6)	948(3)	4795(3)	32(1)
C(2)	6868(6)	268(3)	4253(3)	34(1)
C(3)	5514(6)	323(3)	4006(3)	38(1)
C(4)	4831(6)	1023(3)	4253(3)	39(2)
C(5)	3366(6)	1083(4)	3935(4)	48(2)
C(6)	5600(6)	1670(3)	4784(3)	40(2)
C(7)	6953(6)	1650(3)	5064(3)	35(1)
C(8)	7663(6)	2351(3)	5606(4)	41(2)
C(9)	9395(7)	3244(3)	6446(4)	47(2)
C(10)	10348(7)	3006(4)	7359(4)	48(2)
C(11)	7453(6)	-502(3)	3969(3)	36(1)
C(12)	12064(6)	1511(3)	8091(3)	42(2)
C(13)	11203(7)	1223(4)	8552(4)	49(2)
C(14)	11598(7)	655(4)	9294(5)	54(2)
C(15)	12888(8)	374(5)	9541(4)	63(2)
C(16)	13714(8)	640(5)	9083(5)	73(2)
C(17)	13332(7)	1227(5)	8360(4)	60(2)
C(18)	12856(6)	2811(3)	6948(4)	42(2)
C(19)	13049(7)	2921(4)	6086(4)	51(2)
C(20)	14072(9)	3418(4)	5986(6)	71(2)
C(21)	14901(9)	3820(5)	6729(7)	78(2)
C(22)	14734(8)	3726(5)	7568(6)	77(2)
C(23)	13698(7)	3226(5)	7696(5)	61(2)
N(1)	8901(5)	2424(3)	5961(3)	39(1)
O(1)	8679(5)	-644(3)	4141(3)	61(1)
O(2)	8930(4)	887(2)	5046(2)	39(1)
F(1)	5926(5)	1506(3)	7251(3)	95(2)
F(2)	6320(6)	287(3)	8059(3)	106(2)
F(3)	6568(5)	1564(4)	8790(3)	104(2)
F(4)	8342(5)	735(4)	8821(3)	95(2)
F(5)	7977(5)	1987(3)	8019(5)	18(2)
F(6)	7753(6)	728(3)	7297(3)	93(2)
P(1)	11460(2)	2203(1)	7098(1)	37(1)
P(2)	7139(2)	1145(1)	8043(1)	57(1)
Ni(1)	10144(1)	1550(1)	5939(1)	35(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for mc17

C(1)-O(2)	1.288(7)	F(2)-P(2)	1.582(5)
C(1)-C(7)	1.439(7)	F(3)-P(2)	1.565(5)
C(1)-C(2)	1.450(7)	F(4)-P(2)	1.607(5)
C(2)-C(3)	1.379(8)	F(5)-P(2)	1.575(5)
C(2)-C(11)	1.456(7)	F(6)-P(2)	1.590(5)
C(3)-C(4)	1.404(8)	P(1)-Ni(1)	2.1664(15)
C(3)-H(3)	0.9300	Ni(1)-O(1)#1	1.894(5)
C(4)-C(6)	1.392(7)		
C(4)-C(5)	1.494(8)	O(2)-C(1)-C(7)	123.7(5)
C(5)-H(5A)	0.9600	O(2)-C(1)-C(2)	120.7(5)
C(5)-H(5B)	0.9600	C(7)-C(1)-C(2)	115.5(5)
C(5)-H(5C)	0.9600	C(3)-C(2)-C(1)	120.7(5)
C(6)-C(7)	1.377(8)	C(3)-C(2)-C(11)	117.6(5)
C(6)-H(6)	0.9300	C(1)-C(2)-C(11)	121.7(5)
C(7)-C(8)	1.436(7)	C(2)-C(3)-C(4)	123.1(5)
C(8)-N(1)	1.276(7)	C(2)-C(3)-H(3)	118.4
C(8)-H(8)	0.9300	C(4)-C(3)-H(3)	118.4
C(9)-N(1)	1.481(6)	C(6)-C(4)-C(3)	116.1(5)
C(9)-C(10)	1.517(7)	C(6)-C(4)-C(5)	122.1(5)
C(9)-H(9A)	0.9700	C(3)-C(4)-C(5)	121.8(5)
C(9)-H(9B)	0.9700	C(4)-C(5)-H(5A)	109.5
C(10)-P(1)	1.823(6)	C(4)-C(5)-H(5B)	109.5
C(10)-H(10A)	0.9700	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(10)-H(10B)	0.9700	C(4)-C(5)-H(5C)	109.5
C(11)-O(1)	1.270(7)	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
C(11)-H(11)	0.9300	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(12)-C(17)	1.362(9)	C(7)-C(6)-C(4)	123.7(5)
C(12)-C(13)	1.368(9)	C(7)-C(6)-H(6)	118.2
C(12)-P(1)	1.813(5)	C(4)-C(6)-H(6)	118.2
C(13)-C(14)	1.395(8)	C(6)-C(7)-C(8)	119.7(5)
C(13)-H(13)	0.9300	C(6)-C(7)-C(1)	120.8(5)
C(14)-C(15)	1.382(10)	C(8)-C(7)-C(1)	119.5(5)
C(14)-H(14)	0.9300	N(1)-C(8)-C(7)	128.4(5)
C(15)-C(16)	1.325(10)	N(1)-C(8)-H(8)	115.8
C(15)-H(15)	0.9300	C(7)-C(8)-H(8)	115.8
C(16)-C(17)	1.393(9)	N(1)-C(9)-C(10)	107.7(4)
C(16)-H(16)	0.9300	N(1)-C(9)-H(9A)	110.2
C(17)-H(17)	0.9300	C(10)-C(9)-H(9A)	110.2
C(18)-C(23)	1.390(8)	N(1)-C(9)-H(9B)	110.2
C(18)-C(19)	1.392(9)	C(10)-C(9)-H(9B)	110.2
C(18)-P(1)	1.815(7)	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.5
C(19)-C(20)	1.368(10)	C(9)-C(10)-P(1)	105.6(4)
C(19)-H(19)	0.9300	C(9)-C(10)-H(10A)	110.6
C(20)-C(21)	1.370(11)	P(1)-C(10)-H(10A)	110.6
C(20)-H(20)	0.9300	C(9)-C(10)-H(10B)	110.6
C(21)-C(22)	1.345(11)	P(1)-C(10)-H(10B)	110.6
C(21)-H(21)	0.9300	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.7
C(22)-C(23)	1.396(11)	O(1)-C(11)-C(2)	124.9(5)
C(22)-H(22)	0.9300	O(1)-C(11)-H(11)	117.5
C(23)-H(23)	0.9300	C(2)-C(11)-H(11)	117.5
N(1)-Ni(1)	1.887(4)	C(17)-C(12)-C(13)	118.9(5)
O(1)-Ni(1)#1	1.894(5)	C(17)-C(12)-P(1)	122.0(5)
O(2)-Ni(1)	1.888(3)	C(13)-C(12)-P(1)	119.0(5)
F(1)-P(2)	1.598(5)	C(12)-C(13)-C(14)	121.6(6)

C(12)-C(13)-H(13)	119.2	C(8)-N(1)-C(9)	117.7(5)
C(14)-C(13)-H(13)	119.2	C(8)-N(1)-Ni(1)	124.7(4)
C(15)-C(14)-C(13)	117.9(7)	C(9)-N(1)-Ni(1)	117.5(4)
C(15)-C(14)-H(14)	121.0	C(11)-O(1)-Ni(1)#1	140.0(4)
C(13)-C(14)-H(14)	121.0	C(1)-O(2)-Ni(1)	128.2(3)
C(16)-C(15)-C(14)	120.5(6)	C(12)-P(1)-C(18)	107.1(3)
C(16)-C(15)-H(15)	119.8	C(12)-P(1)-C(10)	108.4(3)
C(14)-C(15)-H(15)	119.8	C(18)-P(1)-C(10)	106.1(3)
C(15)-C(16)-C(17)	121.7(7)	C(12)-P(1)-Ni(1)	113.86(18)
C(15)-C(16)-H(16)	119.2	C(18)-P(1)-Ni(1)	119.92(19)
C(17)-C(16)-H(16)	119.2	C(10)-P(1)-Ni(1)	100.49(19)
C(12)-C(17)-C(16)	119.5(7)	F(3)-P(2)-F(5)	90.7(3)
C(12)-C(17)-H(17)	120.3	F(3)-P(2)-F(2)	90.4(3)
C(16)-C(17)-H(17)	120.3	F(5)-P(2)-F(2)	178.8(3)
C(23)-C(18)-C(19)	119.2(6)	F(3)-P(2)-F(6)	178.6(3)
C(23)-C(18)-P(1)	119.5(5)	F(5)-P(2)-F(6)	88.3(3)
C(19)-C(18)-P(1)	121.2(5)	F(2)-P(2)-F(6)	90.5(3)
C(20)-C(19)-C(18)	120.0(6)	F(3)-P(2)-F(1)	90.7(3)
C(20)-C(19)-H(19)	120.0	F(5)-P(2)-F(1)	92.1(3)
C(18)-C(19)-H(19)	120.0	F(2)-P(2)-F(1)	88.3(3)
C(19)-C(20)-C(21)	120.4(7)	F(6)-P(2)-F(1)	90.2(3)
C(19)-C(20)-H(20)	119.8	F(3)-P(2)-F(4)	90.8(3)
C(21)-C(20)-H(20)	119.8	F(5)-P(2)-F(4)	90.1(3)
C(22)-C(21)-C(20)	120.8(8)	F(2)-P(2)-F(4)	89.3(3)
C(22)-C(21)-H(21)	119.6	F(6)-P(2)-F(4)	88.3(3)
C(20)-C(21)-H(21)	119.6	F(1)-P(2)-F(4)	177.2(3)
C(21)-C(22)-C(23)	120.4(7)	N(1)-Ni(1)-O(2)	93.24(18)
C(21)-C(22)-H(22)	119.8	N(1)-Ni(1)-O(1)#1	176.72(18)
C(23)-C(22)-H(22)	119.8	O(2)-Ni(1)-O(1)#1	83.51(18)
C(18)-C(23)-C(22)	119.3(7)	N(1)-Ni(1)-P(1)	87.15(14)
C(18)-C(23)-H(23)	120.4	O(2)-Ni(1)-P(1)	172.32(13)
C(22)-C(23)-H(23)	120.4	O(1)#1-Ni(1)-P(1)	96.12(14)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mc17fe18. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(1)	38(4)	32(3)	22(2)	1(2)	4(2)	6(2)
C(2)	38(4)	31(3)	26(2)	1(2)	0(2)	5(2)
C(3)	40(4)	31(3)	36(3)	6(2)	0(3)	-1(3)
C(4)	42(4)	37(3)	33(3)	11(2)	6(3)	2(3)
C(5)	51(5)	46(3)	49(3)	7(3)	18(3)	6(3)
C(6)	47(4)	33(3)	39(3)	2(2)	11(3)	14(3)
C(7)	35(4)	31(3)	37(3)	2(2)	4(2)	11(2)
C(8)	48(4)	30(3)	41(3)	-4(2)	6(3)	19(3)
C(9)	53(4)	29(3)	50(3)	-12(2)	-1(3)	12(3)
C(10)	55(4)	38(3)	40(3)	-15(2)	-2(3)	6(3)
C(11)	33(4)	31(3)	33(3)	-5(2)	-7(2)	1(2)
C(12)	50(4)	38(3)	29(3)	-3(2)	-2(3)	-2(3)
C(13)	42(4)	46(3)	55(4)	3(3)	5(3)	0(3)
C(14)	55(5)	49(3)	61(4)	4(3)	22(4)	-9(3)
C(15)	66(6)	72(5)	45(3)	18(3)	5(4)	-2(4)
C(16)	53(5)	101(6)	58(4)	31(4)	4(4)	20(5)
C(17)	51(5)	77(4)	47(3)	12(3)	7(3)	14(4)
C(18)	47(4)	38(3)	42(3)	-8(2)	14(3)	2(3)
C(19)	64(5)	35(3)	53(4)	0(3)	15(3)	0(3)
C(20)	95(7)	48(4)	81(5)	17(4)	43(5)	12(4)
C(21)	73(6)	47(4)	117(7)	11(5)	33(6)	-2(4)
C(22)	58(6)	77(5)	86(6)	-13(4)	6(5)	-19(4)
C(23)	60(5)	68(4)	51(4)	-14(3)	9(3)	-24(4)
N(1)	39(3)	26(2)	45(3)	-13(2)	1(2)	12(2)
O(1)	65(4)	54(3)	55(3)	-10(2)	1(2)	14(3)
O(2)	38(3)	32(2)	41(2)	-16(2)	-1(2)	8(2)
F(1)	88(4)	90(3)	88(3)	21(2)	-5(3)	13(3)
F(2)	120(4)	79(3)	98(3)	18(3)	-5(3)	-42(3)
F(3)	78(4)	149(5)	90(3)	-42(3)	30(3)	-4(3)
F(4)	60(3)	141(4)	74(3)	-1(3)	4(2)	17(3)
F(5)	90(4)	66(3)	203(6)	-29(3)	52(4)	-35(3)
F(6)	122(4)	91(3)	79(3)	-9(2)	49(3)	4(3)
P(1)	40(1)	33(1)	32(1)	-8(1)	1(1)	1(1)
P(2)	50(1)	60(1)	59(1)	-5(1)	9(1)	-6(1)
Ni(1)	39(1)	27(1)	32(1)	-8(1)	-1(1)	5(1)

A partir de difracción de monocristal de Rayos – x del compuesto mononuclear con dos ligantes se obtienen los siguientes parámetros:

Table 1. Crystal data and structure refinement for mc28ab11.

Identification code	mc28ab11
Empirical formula	C <sub>74</sub> H <sub>70</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> Ni O <sub>2</sub> P <sub>6</sub>
Formula weight	1519.87
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å



Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 22.827 Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 14.240 Å	$\beta = 103.94^\circ$ .
	c = 23.476 Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	7406.1 Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.363 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.469 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3136	
Crystal size	0.6 x 0.6 x 0.3 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.70 to 26.00°.	
Index ranges	-1<=h<=15, -1<=k<=17, -28<=l<=28	
Reflections collected	5939	
Independent reflections	5039 [R(int) = 0.1927]	
Completeness to theta = 26.00°	69.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5039 / 0 / 418	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.732	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1444, wR2 = 0.3896	
R indices (all data)	R1 = 0.1742, wR2 = 0.4192	
Largest diff. peak and hole	1.486 and -2.144 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for mc28ab11.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8904(5)	2091(5)	7503(4)	49(2)
C(2)	8907(4)	1792(5)	8086(4)	53(2)
C(3)	8411(5)	1994(6)	8310(4)	62(3)
C(4)	7895(5)	2449(6)	8014(5)	72(3)
C(5)	7886(5)	2728(6)	7446(5)	69(3)
C(6)	8358(5)	2567(5)	7190(4)	66(3)
C(7)	7353(6)	2620(9)	8267(6)	99(4)
C(8)	8325(5)	2863(6)	6590(5)	68(3)
C(9)	8701(6)	2993(7)	5697(4)	90(4)
C(10)	8575(6)	4021(7)	5551(4)	83(3)
C(11)	8933(8)	5950(7)	5708(6)	98(4)
C(12)	8385(8)	6237(11)	5342(8)	136(6)
C(13)	8330(11)	7108(14)	5078(8)	151(7)
C(14)	8864(13)	7677(12)	5162(9)	153(8)
C(15)	9394(10)	7383(9)	5457(6)	133(6)
C(16)	9430(8)	6520(8)	5747(5)	119(5)
C(17)	9753(6)	4511(6)	6157(5)	79(3)
C(18)	10050(9)	4370(11)	5725(6)	114(5)
C(19)	10651(10)	4173(12)	5784(10)	127(6)
C(20)	11007(9)	4117(9)	6313(12)	130(7)
C(21)	10784(11)	4260(10)	6782(10)	147(9)
C(22)	10154(9)	4440(8)	6731(6)	122(6)

C(23)	9413(4)	1320(5)	8476(4)	53(2)
C(24)	10323(4)	539(6)	8810(4)	56(2)
C(25)	10537(4)	-402(5)	8619(4)	53(2)
C(26)	11572(4)	93(5)	8169(4)	55(2)
C(27)	11838(6)	349(7)	8729(5)	75(3)
C(28)	12423(7)	682(9)	8906(6)	89(4)
C(29)	12768(6)	703(9)	8471(9)	110(5)
C(30)	12496(6)	415(8)	7887(6)	82(4)
C(31)	11935(6)	130(6)	7764(5)	69(3)
C(32)	10804(4)	-1416(5)	7639(4)	56(2)
C(33)	10758(4)	-2246(5)	7948(4)	62(3)
C(34)	10781(5)	-3102(6)	7694(5)	79(3)
C(35)	10849(5)	-3189(6)	7135(6)	85(3)
C(36)	10912(5)	-2404(6)	6818(5)	73(3)
C(37)	10876(4)	-1511(6)	7064(4)	59(2)
N(1)	9874(4)	971(4)	8349(3)	48(2)
N(2)	8742(5)	2747(5)	6319(4)	67(2)
F(1)	2091(7)	9918(13)	751(7)	230(6)
F(2)	1106(7)	11484(12)	384(6)	227(6)
F(3)	1860(8)	11401(13)	1051(8)	253(7)
F(4)	1218(8)	10039(14)	80(8)	252(7)
F(5)	1201(6)	10298(9)	964(6)	186(4)
F(6)	2030(7)	11084(10)	234(6)	206(5)
P(1)	10776(1)	-254(1)	7931(1)	50(1)
P(2)	8975(2)	4843(2)	6120(1)	79(1)
P(3)	1595(2)	10699(2)	588(1)	79(1)
Ni(1)	10000	929(1)	7500	46(1)
O(1)	9349(3)	1957(3)	7265(2)	51(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for mc28ab11.

C(1)-O(1)	1.285(10)	C(11)-C(16)	1.38(2)
C(1)-C(2)	1.432(12)	C(11)-C(12)	1.40(2)
C(1)-C(6)	1.453(13)	C(11)-P(2)	1.841(11)
C(2)-C(3)	1.389(12)	C(12)-C(13)	1.38(2)
C(2)-C(23)	1.454(12)	C(12)-H(12)	0.9300
C(3)-C(4)	1.376(13)	C(13)-C(14)	1.44(3)
C(3)-H(3)	0.9300	C(13)-H(13)	0.9300
C(4)-C(5)	1.388(15)	C(14)-C(15)	1.31(3)
C(4)-C(7)	1.515(16)	C(14)-H(14)	0.9300
C(5)-C(6)	1.375(14)	C(15)-C(16)	1.398(17)
C(5)-H(5)	0.9300	C(15)-H(15)	0.9300
C(6)-C(8)	1.455(14)	C(16)-H(16)	0.9300
C(7)-H(7A)	0.9600	C(17)-C(18)	1.365(19)
C(7)-H(7B)	0.9600	C(17)-C(22)	1.438(18)
C(7)-H(7C)	0.9600	C(17)-P(2)	1.819(13)
C(8)-N(2)	1.276(13)	C(18)-C(19)	1.38(2)
C(8)-H(8)	0.9300	C(18)-H(18)	0.9300
C(9)-N(2)	1.483(13)	C(19)-C(20)	1.31(3)
C(9)-C(10)	1.516(13)	C(19)-H(19)	0.9300
C(9)-H(9A)	0.9700	C(20)-C(21)	1.34(3)
C(9)-H(9B)	0.9700	C(20)-H(20)	0.9300
C(10)-P(2)	1.843(11)	C(21)-C(22)	1.44(3)
C(10)-H(10A)	0.9700	C(21)-H(21)	0.9300
C(10)-H(10B)	0.9700	C(22)-H(22)	0.9300

C(23)-N(1)	1.263(11)	C(3)-C(4)-C(7)	123.9(11)
C(23)-H(23)	0.9300	C(5)-C(4)-C(7)	120.4(10)
C(24)-N(1)	1.438(10)	C(6)-C(5)-C(4)	122.7(9)
C(24)-C(25)	1.529(10)	C(6)-C(5)-H(5)	118.6
C(24)-H(24A)	0.9700	C(4)-C(5)-H(5)	118.6
C(24)-H(24B)	0.9700	C(5)-C(6)-C(1)	121.6(9)
C(25)-P(1)	1.838(8)	C(5)-C(6)-C(8)	120.8(9)
C(25)-H(25A)	0.9700	C(1)-C(6)-C(8)	117.6(10)
C(25)-H(25B)	0.9700	C(4)-C(7)-H(7A)	109.5
C(26)-C(27)	1.359(14)	C(4)-C(7)-H(7B)	109.5
C(26)-C(31)	1.405(15)	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
C(26)-P(1)	1.835(10)	C(4)-C(7)-H(7C)	109.5
C(27)-C(28)	1.383(16)	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
C(27)-H(27)	0.9300	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(28)-C(29)	1.43(2)	N(2)-C(8)-C(6)	125.0(9)
C(28)-H(28)	0.9300	N(2)-C(8)-H(8)	117.5
C(29)-C(30)	1.42(2)	C(6)-C(8)-H(8)	117.5
C(29)-H(29)	0.9300	N(2)-C(9)-C(10)	114.6(8)
C(30)-C(31)	1.307(14)	N(2)-C(9)-H(9A)	108.6
C(30)-H(30)	0.9300	C(10)-C(9)-H(9A)	108.6
C(31)-H(31)	0.9300	N(2)-C(9)-H(9B)	108.6
C(32)-C(37)	1.404(12)	C(10)-C(9)-H(9B)	108.6
C(32)-C(33)	1.404(10)	H(9A)-C(9)-H(9B)	107.6
C(32)-P(1)	1.798(8)	C(9)-C(10)-P(2)	114.5(7)
C(33)-C(34)	1.364(13)	C(9)-C(10)-H(10A)	108.6
C(33)-H(33)	0.9300	P(2)-C(10)-H(10A)	108.6
C(34)-C(35)	1.364(15)	C(9)-C(10)-H(10B)	108.6
C(34)-H(34)	0.9300	P(2)-C(10)-H(10B)	108.6
C(35)-C(36)	1.370(14)	H(10A)-C(10)-H(10B)	107.6
C(35)-H(35)	0.9300	C(16)-C(11)-C(12)	118.0(12)
C(36)-C(37)	1.408(12)	C(16)-C(11)-P(2)	122.1(12)
C(36)-H(36)	0.9300	C(12)-C(11)-P(2)	119.9(12)
C(37)-H(37)	0.9300	C(13)-C(12)-C(11)	120.7(19)
N(1)-Ni(1)	2.082(6)	C(13)-C(12)-H(12)	119.6
F(1)-P(3)	1.568(17)	C(11)-C(12)-H(12)	119.6
F(2)-P(3)	1.570(16)	C(12)-C(13)-C(14)	117.5(18)
F(3)-P(3)	1.493(18)	C(12)-C(13)-H(13)	121.3
F(4)-P(3)	1.596(19)	C(14)-C(13)-H(13)	121.3
F(5)-P(3)	1.515(12)	C(15)-C(14)-C(13)	122.5(16)
F(6)-P(3)	1.540(14)	C(15)-C(14)-H(14)	118.7
P(1)-Ni(1)	2.477(2)	C(13)-C(14)-H(14)	118.7
Ni(1)-O(1)#1	2.064(6)	C(14)-C(15)-C(16)	118.5(19)
Ni(1)-O(1)	2.064(6)	C(14)-C(15)-H(15)	120.7
Ni(1)-N(1)#1	2.082(6)	C(16)-C(15)-H(15)	120.7
Ni(1)-P(1)#1	2.477(2)	C(11)-C(16)-C(15)	122.2(16)
		C(11)-C(16)-H(16)	118.9
O(1)-C(1)-C(2)	123.3(7)	C(15)-C(16)-H(16)	118.9
O(1)-C(1)-C(6)	121.3(8)	C(18)-C(17)-C(22)	111.6(14)
C(2)-C(1)-C(6)	115.4(9)	C(18)-C(17)-P(2)	131.0(11)
C(3)-C(2)-C(1)	119.0(8)	C(22)-C(17)-P(2)	117.2(11)
C(3)-C(2)-C(23)	117.0(8)	C(17)-C(18)-C(19)	128.2(15)
C(1)-C(2)-C(23)	124.0(9)	C(17)-C(18)-H(18)	115.9
C(4)-C(3)-C(2)	125.6(9)	C(19)-C(18)-H(18)	115.9
C(4)-C(3)-H(3)	117.2	C(20)-C(19)-C(18)	118.8(19)
C(2)-C(3)-H(3)	117.2	C(20)-C(19)-H(19)	120.6
C(3)-C(4)-C(5)	115.7(11)	C(18)-C(19)-H(19)	120.6

C(19)-C(20)-C(21)	120(2)	C(37)-C(36)-H(36)	120.4
C(19)-C(20)-H(20)	120.0	C(32)-C(37)-C(36)	121.0(8)
C(21)-C(20)-H(20)	120.0	C(32)-C(37)-H(37)	119.5
C(20)-C(21)-C(22)	122.1(17)	C(36)-C(37)-H(37)	119.5
C(20)-C(21)-H(21)	119.0	C(23)-N(1)-C(24)	118.3(7)
C(22)-C(21)-H(21)	119.0	C(23)-N(1)-Ni(1)	123.6(5)
C(21)-C(22)-C(17)	119.3(16)	C(24)-N(1)-Ni(1)	118.0(6)
C(21)-C(22)-H(22)	120.3	C(8)-N(2)-C(9)	125.5(9)
C(17)-C(22)-H(22)	120.3	C(32)-P(1)-C(26)	103.9(4)
N(1)-C(23)-C(2)	127.9(8)	C(32)-P(1)-C(25)	106.0(4)
N(1)-C(23)-H(23)	116.1	C(26)-P(1)-C(25)	104.2(4)
C(2)-C(23)-H(23)	116.1	C(32)-P(1)-Ni(1)	123.9(3)
N(1)-C(24)-C(25)	112.0(7)	C(26)-P(1)-Ni(1)	120.0(2)
N(1)-C(24)-H(24A)	109.2	C(25)-P(1)-Ni(1)	95.9(3)
C(25)-C(24)-H(24A)	109.2	C(17)-P(2)-C(11)	100.0(6)
N(1)-C(24)-H(24B)	109.2	C(17)-P(2)-C(10)	100.2(5)
C(25)-C(24)-H(24B)	109.2	C(11)-P(2)-C(10)	102.0(6)
H(24A)-C(24)-H(24B)	107.9	F(3)-P(3)-F(5)	91.3(8)
C(24)-C(25)-P(1)	109.9(5)	F(3)-P(3)-F(6)	87.3(9)
C(24)-C(25)-H(25A)	109.7	F(5)-P(3)-F(6)	176.4(8)
P(1)-C(25)-H(25A)	109.7	F(3)-P(3)-F(1)	98.9(10)
C(24)-C(25)-H(25B)	109.7	F(5)-P(3)-F(1)	94.9(8)
P(1)-C(25)-H(25B)	109.7	F(6)-P(3)-F(1)	82.1(8)
H(25A)-C(25)-H(25B)	108.2	F(3)-P(3)-F(2)	83.0(9)
C(27)-C(26)-C(31)	116.4(10)	F(5)-P(3)-F(2)	88.2(7)
C(27)-C(26)-P(1)	123.1(9)	F(6)-P(3)-F(2)	94.9(8)
C(31)-C(26)-P(1)	120.5(8)	F(1)-P(3)-F(2)	176.3(8)
C(26)-C(27)-C(28)	123.9(11)	F(3)-P(3)-F(4)	171.2(10)
C(26)-C(27)-H(27)	118.1	F(5)-P(3)-F(4)	85.6(8)
C(28)-C(27)-H(27)	118.1	F(6)-P(3)-F(4)	96.2(8)
C(27)-C(28)-C(29)	116.7(13)	F(1)-P(3)-F(4)	89.5(9)
C(27)-C(28)-H(28)	121.6	F(2)-P(3)-F(4)	88.7(9)
C(29)-C(28)-H(28)	121.6	O(1)#1-Ni(1)-O(1)	89.7(3)
C(30)-C(29)-C(28)	119.6(13)	O(1)#1-Ni(1)-N(1)#1	88.7(3)
C(30)-C(29)-H(29)	120.2	O(1)-Ni(1)-N(1)#1	88.9(3)
C(28)-C(29)-H(29)	120.2	O(1)#1-Ni(1)-N(1)	88.9(3)
C(31)-C(30)-C(29)	118.7(13)	O(1)-Ni(1)-N(1)	88.7(3)
C(31)-C(30)-H(30)	120.6	N(1)#1-Ni(1)-N(1)	176.7(3)
C(29)-C(30)-H(30)	120.6	O(1)#1-Ni(1)-P(1)#1	171.63(17)
C(30)-C(31)-C(26)	124.6(12)	O(1)-Ni(1)-P(1)#1	88.55(17)
C(30)-C(31)-H(31)	117.7	N(1)#1-Ni(1)-P(1)#1	83.05(19)
C(26)-C(31)-H(31)	117.7	N(1)-Ni(1)-P(1)#1	99.2(2)
C(37)-C(32)-C(33)	117.1(8)	O(1)#1-Ni(1)-P(1)	88.55(17)
C(37)-C(32)-P(1)	118.6(6)	O(1)-Ni(1)-P(1)	171.63(17)
C(33)-C(32)-P(1)	124.3(7)	N(1)#1-Ni(1)-P(1)	99.2(2)
C(34)-C(33)-C(32)	120.7(9)	N(1)-Ni(1)-P(1)	83.05(19)
C(34)-C(33)-H(33)	119.7	P(1)#1-Ni(1)-P(1)	94.32(11)
C(32)-C(33)-H(33)	119.7	C(1)-O(1)-Ni(1)	125.7(5)
C(33)-C(34)-C(35)	121.8(9)		
C(33)-C(34)-H(34)	119.1		
C(35)-C(34)-H(34)	119.1		
C(34)-C(35)-C(36)	120.0(9)		
C(34)-C(35)-H(35)	120.0		
C(36)-C(35)-H(35)	120.0		
C(35)-C(36)-C(37)	119.3(9)		
C(35)-C(36)-H(36)	120.4		

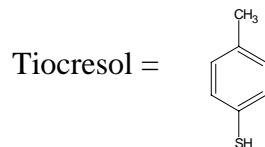
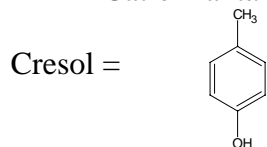
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+2,y,-z+3/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mc28ab11. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(1)	21(7)	34(3)	83(5)	-4(3)	-4(4)	8(3)
C(2)	41(8)	37(3)	80(5)	-3(3)	9(5)	11(4)
C(3)	52(9)	47(4)	79(5)	-2(4)	3(5)	9(4)
C(4)	33(9)	60(5)	117(8)	-18(5)	5(6)	3(5)
C(5)	43(9)	56(5)	101(7)	0(4)	7(6)	17(5)
C(6)	57(9)	37(4)	91(6)	-3(4)	-4(5)	2(4)
C(7)	44(11)	114(9)	147(11)	3(8)	36(8)	28(7)
C(8)	42(10)	47(4)	98(7)	4(4)	-18(6)	11(4)
C(9)	108(11)	70(6)	79(6)	-8(5)	-5(6)	10(6)
C(10)	85(11)	79(6)	78(6)	18(5)	4(6)	4(6)
C(11)	144(15)	60(6)	99(8)	12(5)	44(8)	17(7)
C(12)	125(16)	121(11)	176(15)	63(10)	67(12)	62(11)
C(13)	170(20)	128(14)	157(15)	33(12)	40(14)	68(14)
C(14)	230(30)	96(11)	149(15)	39(11)	82(17)	60(14)
C(15)	200(20)	72(8)	108(10)	-4(7)	10(11)	-22(10)
C(16)	203(17)	64(6)	82(7)	-1(5)	21(8)	-10(9)
C(17)	108(11)	43(4)	80(6)	-6(4)	11(6)	-5(5)
C(18)	115(17)	136(11)	84(8)	-7(7)	8(8)	-33(10)
C(19)	41(15)	162(15)	186(19)	-32(12)	42(12)	-21(10)
C(20)	91(16)	61(7)	210(20)	2(10)	-14(17)	-10(7)
C(21)	140(20)	81(9)	164(17)	11(10)	-73(14)	31(10)
C(22)	173(19)	65(6)	105(9)	18(6)	-14(9)	12(8)
C(23)	39(8)	48(4)	67(4)	-7(3)	7(4)	6(4)
C(24)	24(7)	64(5)	71(5)	-6(4)	-5(4)	9(4)
C(25)	36(7)	47(4)	76(5)	9(3)	12(4)	8(4)
C(26)	28(8)	36(3)	97(6)	2(4)	6(5)	4(4)
C(27)	51(10)	80(6)	88(7)	6(5)	5(6)	-11(6)
C(28)	35(12)	120(9)	102(8)	-3(7)	-5(7)	-14(7)
C(29)	24(11)	89(8)	197(18)	15(9)	-13(10)	1(6)
C(30)	23(10)	78(6)	145(11)	16(6)	21(8)	-5(6)
C(31)	36(10)	57(5)	105(7)	12(4)	4(6)	6(5)
C(32)	36(7)	41(4)	91(6)	9(4)	16(5)	4(4)
C(33)	45(8)	51(4)	86(6)	19(4)	7(5)	6(4)
C(34)	73(10)	51(5)	116(8)	3(5)	30(7)	6(5)
N(1)	43(6)	42(3)	52(3)	1(2)	-3(3)	8(3)
N(2)	62(8)	49(4)	79(5)	1(3)	-5(4)	0(4)
P(1)	35(2)	38(1)	72(1)	6(1)	6(1)	7(1)
P(2)	100(3)	59(1)	76(2)	3(1)	18(2)	4(1)
P(3)	80(3)	76(2)	79(2)	-3(1)	11(2)	-10(2)
Ni(1)	30(2)	38(1)	65(1)	0	0(1)	0
O(1)	25(5)	50(3)	70(3)	7(2)	-2(3)	7(3)

**Acrónimos y abreviaturas:**

$\text{Ln}^{n+}$  = Cation lantánido.



CO = Carbonilo.

Hfacac = 1,1,1,5,5,5 hexafluoroacetilacetona.

MeOH = Metanol..

EtOH = Etanol.

MeCN = Acetonitrilo.

NEt<sub>3</sub> = trietilamina.

THF = Tetrahidrofurano.

DMSO = dimetilsulfóxido.

I.R. o F.T.I.R. =espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.

R.M.N. = Resonancia magnética nuclear.

E. M. = Espectro de masas.

I. D. = Introducción directa.

C. G. =Cromatografía de gases.

I. E. = Impacto electrónico.

F.A.B.= Fast atom bombardment = bombardeo de átomos rápidos

p.p.m. = Partes por millón.

Triol = 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol.

Tos, tosilo, TosCl = Cloruro de paratoluensulfonilo.

Dial, dialdehído = 2,6-diformil-4-metilfenol.

\*“End Off” = sin traducción.

\*“Side Off”= sin traducción.

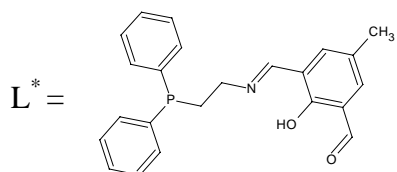
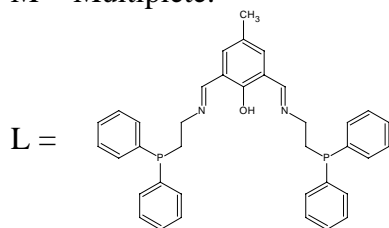
\*Hormado = Templado

S = Singulete.

D = Doblete.

T = Triplete.

M = Multiplete.



## 9. Índice de Figuras:

1. Ligante potencialmente binucleante derivado del 2,6-diformil-4-metilfenol y 2(difenilfosfino)etilamina	Pág. 4
2. Ligantes potencialmente binucleantes.	5
3. Brazo colgante.	6
4. Precursores formilo.	7
5. Representación ORTEP de $[\text{Eu}_2(\mu\text{-}1\text{a})_2(1\text{a})(\text{H}_2\text{O})_4]$ y de $[\text{Pr}_2(\mu\text{-}1\text{a})_2(1\text{a})_4]$ .	7
6. Ruta sintética de obtención de compuestos binucleares con puente – SH.	8
7. Ligante 1.	8
8. Ligante 2.	9
9. Ruta sintética por el método de hormado.	9
10. Ligantes 3 y 4.	10
11. Ligante 5.	10
12. Ligante 6.	11
13. Unidad básica en los complejos de bases de Schiff con Uranilo (VI).	11
14. Representación ORTEP de la estructura de $[\text{Gd}(7)(\text{NO}_3)]_2$ y de $[\text{CuGd}(7)(\text{hfac})_3]$ .	11
15. Ligantes 8 y 9.	12
16. Clasificación de ligantes binucleantes.	13
17. Representación ORTEP de la estructura de $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(10)(\text{OH})] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .	13
18. Representación ORTEP de la estructura de $[\text{Mn}_2(11)(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ , $[\text{Mn}_2(11)(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{N}_3)_2]^+$ , y de $[\text{Mn}_2(12)(\text{Cl})_3]$ .	14
19. Ligantes 13 y 14.	14
20. Ligante 15.	14
21. Ligante 16.	15
22. Ligantes 17 y 18.	15
23. Ligante 19	16
24. Representación ORTEP de la estructura de $[\text{Co}_2\text{Na}_2(19)(\text{THF})_6]$ y de $[\{\text{Co}_2\text{Na}_2(19)(\text{THF})\}_4]$ .	16
25. Ligante 20 y Representación ORTEP de la estructura de $[\text{Fe}_5(20)_2(\text{O})_4(\text{CH}_3\text{COO})_3]^{2+}$ .	16
26. Ligantes 21 y 22.	17
27. Representación ORTEP de la estructura de $[\text{Zn}_2(21)(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$ , $[\{\text{Zn}_2(22)-(\text{CH}_3\text{COO})_2\}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , y de $[\text{Zn}(\text{H}-22)]_n$ .	17
28. Ligante 23.	17
29. Ligante 24.	18
30. Compuesto hemicondensado trinuclear.	18
31. Ligantes 25 y 26.	18
32. Representación ORTEP de $[\text{Ni}_2(26)]$ .	19
33. Espectro de I. R. del triol.	31
34. Espectro de R.M.N. $^1\text{H}$ 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol	32
35. Correlación de asignaciones	32

36. Espectro de R. M. N. $^{13}\text{C}$ de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol	33
37. Correlación de asignaciones de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol	33
38. Espectro de masas de 2-6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol	34
39. 2-6-bis(hidroximetil)-4-metilfenol	35
40. Espectro de I.R. de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenil 4-metilbencensulfonato	35
41. Espectro de R.M.N. $^1\text{H}$ de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenil 4-metilbencensulfonato	36
42. Correlación de asignaciones	37
43. Espectro de R.M.N. $^{13}\text{C}$ de 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenil 4-metilbencensulfonato	38
44. Correlación de señales asociadas	38
45. 2,6-bis(hidroximetil)-4-metilfenil 4-metilbencensulfonato	39
46. Espectro de I.R de 2,6-diformil-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato	40
47. Espectro de R.M.N. $^1\text{H}$ de 2,6-diformil-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato	41
48. Correlación de señales de 2,6-diformil-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato.	41
49. Espectro de R. M. N. $^{13}\text{C}$ de 2,6-diformil-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato.	42
50. Correlación de asignaciones de 2,6-diformil-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato	42
51. 2,6-diformil-4-metilfenil-4-metilbencensulfonato	43
52. Espectro de I.R. de 2-hidroxi-5-metilsoftalaldehido	44
53. Espectro de R. M. N. $^1\text{H}$ de 2-hidroxi-5-metilsoftalaldehido	45
54. Correlación de señales de 2-hidroxi-5-metilsoftalaldehido	45
55. Espectro de R.M.N. $^{13}\text{C}$ de 2-hidroxi-5-metilsoftalaldehido	46
56. Correlación de señales de 2-hidroxi-5-metilsoftalaldehido	46
57. 2-hidroxi-5-metilsoftalaldehido	47
58. Espectro de R.M.N. $^1\text{H}$ de 2-(difenilfosfino)etilamina disuelta en $\text{CDCl}_3$ .	48
59. Correlación de señales del espectro de 2-(difenilfosfino)etilamina.	48
60. Espectro de R.M.N. de $^{31}\text{P}$ de 2-(difenilfosfino)etilamina	49
61. Correlación de señales de 2-(difenilfosfino)etilamina	50
62. Cromatograma y espectro de masas de 2-(difenilfosfino)etilamina	50
63. Espectro de R. M. N. $^1\text{H}$ del Ligante disuelto en $\text{CDCl}_3$	51
64. Correlación del ligante – espectro de R. M. N. $^1\text{H}$	52
65. Espectro de R.M.N. $^{31}\text{P}$ del ligante	52
66. Cromatograma y espectro de masas del ligante	53
67. Fórmula desarrollada del ligante	54
68. Espectro de I. R. de LZn por síntesis directa	55
69. Espectro de masas de LZn por síntesis directa.	56
70. Espectro de I. R. del compuesto LZn con 2 equivalentes de Zn.	57
71. Espectro de RMN $^1\text{H}$ de LZn con 2 equivalentes de Zn.	58
72. Espectro de R. M. N. $^{13}\text{C}$ de LZn con 2 eq. de Zn.	59
73. Relación de señales del espectro de $^{13}\text{C}$ con el compuesto.	59
74. Espectro de R.M.N. de $^{31}\text{P}$ de LZn con 2 eq. de Zn.	60



75. Espectro de masas de L Zn.	62
76. Espectro de I.R. de $[L_2Zn_2]^{2+}$	63
77. Espectro de masas de $[L_2Zn_2]^{2+}$	65
78. Espectro de R.M.N. de $^1H$ de $[L_2Zn_2]^{2+}$	66
79. Espectro de R.M.N. $^{31}P$ de $[L_2Zn_2]^{2+}$ .	66
80. Representación ORTEP de $[L_2Zn_2(AcO)]PF_6$ .	67
81. Representación ORTEP de las estructuras de $[Mn_2(11)(CH_3COO)_2(CH_3OH)]^+$ , $[Mn_2(11)(CH_3COO)_2(N_3)_2]^+$ y $[Mn_2(12)(Cl)_3]$	67
82. Espectro de I. R. de $[LNi]^+$ .	68
83. Espectro de masas del compuesto $[LNi]^+$ .	69
84. Espectro de I. R. del compuesto $[L_2Ni]^{2+}$ .	70
85. Espectro de masas de $[L_2Ni]^{2+}$ .	72
86. Representación ORTEP del compuesto $[L_2Ni](PF_6)_2$ y fragmento del centro metálico	73
87. Espectro de I.R. de $[L^*_2Ni_2]^{2+}$ .	75
88. Espectro de masas de $[L^*_2Ni]^{2+}$ .	76
89. Fórmula desarrollada del compuesto $[L^*_2Ni_2]^{2+}$ .	77
90. Representación ORTEP de $[L^*_2Ni_2]^{2+}$ y fragmento del centro metálico.	77
91. Espectro de I.R. de $[LFe]^{2+}$ .	80
92. Espectro de masas del compuesto $[LFe]^{2+}$ .	81
93. Espectro de I.R. de $[LFe]^{2+}$ .	82
94. Espectro de masas del compuesto $[LFe]^{2+}$ .	83
95. Espectro de I.R de $[LCu]BF_4$	84
96. Espectro de masas de $[LCu]BF_4$	85
97. Espectro de I.R. de $[LCu]_2$ .	86
98. Espectro de masas de $[LCu]^{2+}$ .	87
99. Espectro de I.R. de $[LCo]^+$ .	89
100. Espectro de masas de $[LCo]^+$	90
101. Espectro de I. R. de $[LCo]^+$	91
102. Espectro de masas de $[LCo]^+$	92