

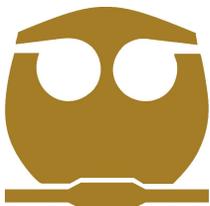


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*Síntesis y Caracterización de Compuestos de
Coordinación de Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II), Pd (II),
Pt(II) con el ligante
2-((2-(difenilfosfin)etilamin)metil)fenol*

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO
PRESENTA
JESÚS ADRIÁN FERNÁNDEZ REYES



MÉXICO, D. F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente MARTA EVA DE LOS ANGELES RODRIGUEZ PEREZ

Vocal MARIA DE LAS MERCEDES MARGARITA MEIJUEIRO MOROSINI

Secretario ARMANDO MARÍN BECERRA

1er suplente JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET

2do suplente JESUS GRACIA MORA

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 100, Departamento de Química Inorgánica
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química, UNAM

Asesor

Dr. Armando Marín Becerra

Sustentante

Jesús Adrián Fernández Reyes

A Pepe y Yaya

RECONOCIMIENTOS

Al Dr. Armando Marín Becerra, por compartir y transferir exitosamente sus conocimientos académicos, pero particularmente por su amistad, comprensión y presencia perennes.

Al Dr. Rafael Moreno Esparza y al Dr. Jesús Gracia Mora, por sus valiosos comentarios, opiniones, sugerencias, conversaciones, anécdotas y su diaria atención y amabilidad.

A mis sinodales, la Mtra. Marta Rodríguez, la Mtra. Mercedes Meijueiro, el Mtro. José Manuel Méndez Stivalet por los valiosos comentarios hechos a esta tesis y por el inagotable apoyo durante su realización.

A todo el personal de la USAI que participó en la elaboración y análisis de muestras, en especial a Marisela, Gina, Nayeli, Marcos. A los laboratoristas que me apoyaron en todo momento, en particular a Beto, Lalo y Luis.

A todo el personal de bibliotecas, vigilancia e intendencia.

A la Facultad de Química y a la UNAM.

AGRADECIMIENTOS

A Pepe, Yaya, Lucía, Pablo, Jesús, Elvira, Rubén, Margarita, Sor Antonia, Sor María Elena, Mary, Andrés, Mauricio, Rolando, Luis Manuel, Luis Fernando, Michelle, Miguel Ángel, Luz Elena, Liza, Mariana, Rubén, Oscar, Fannie, Jenny, Martha, Gonzalo, Paulina, Gonzalo, Lupita, Héctor, Juan Salvador, Natzhyeli, Luz María.

A Marco Corona, Laura Cuevas, Roger Canales, Alonso Rosas, Martha Flores, Dayan Rodríguez, Mónica Antúnez, David Flores, Samantha Gaytán, Daniela Franco, Rodrigo Chávez, Raquel Noria, Kimberly Thompson, Valeria Saavedra, Jonathan Rojas, Luis Barbosa, Mauricio Ayala, Grisell Reyes, Mauricio Maldonado, Jorge Campos, Alfredo Román, Andrés Canales, María José Amuchástegui, Midori Amano, Víctor Trujillo, Gustavo Guerrero, Marisol Correa.

A Luisa Acuña, Karla Gómez, Juan Pablo Sánchez, Alfonso González Torres, Juan Pablo González Torres, Iván de la Teja, Francisco Rueda, Ricardo Carrasco, Rodrigo Mejía, César Alexander García, Metzner Jiménez, Juan Manuel Ríos, Jorge Corral, Gabriela Avendaño, Mónica Arellano, Bruno Santamaría, Stephania Carezzo, Priscila Gutiérrez, Elisa Gayol, Jimena Durán, Gerardo Ilizaliturri, Odette González, Vanessa Castro, Pilar González Torres, Karina Lozano, Karla Figueroa, Laura Eroza, Aura Álvarez, Javier Atayde, Rogelio Elizalde, Alida Pérez, Mónica Narganes, Marisol Obregón, Rodrigo Victoria, Christopher Perla, Abigail Herrerías.

Olga Venegas, Manuel Sacristán, Iliana Yáñez, Matilde Solares, Claudia Cortés, Regina Leal, María Blanno, José Miguel Soto, Eric Morales, David Manrique, José Sosa, Maribel Torres, Marco Jano, Gerardo Gómez, Cecilia del Real, Gerson Franco, Pamela Ávila, Alejandro Méndez, Isabel González, Andrea Morín, Jessica Ruiz, Georgina Guerrero, Beatriz Damm, Paulina del Valle.

Mauricio Gómez, Daniela Saldaña, Celina Acosta, Rosalía Torres, Georgina Arronte, Mariana Godínez, Penélope Enríquez, Daniela Acuña, Zuria Nevárez, Daniel Seedorf, David González, Miguel Mayorga, Pique, Chiva, Hachas, War, Daf, Johnny, Nano.

A Jorge Herrera, Edgar Nequiz, John Medeski, Bela Fleck, Dave Brubeck, Stevie Ray, Joe Pass, Herb Ellis, Jaco Pastorius, J. S. Bach, Dmitri Shostakovich, Maurice Ravel, Erik Satie, Joaquín Rodrigo, Jimmy Page, Steve Morse, John Coltrane.

A Helga.

ÍNDICE

	Página
Capítulo I. Introducción	1
Capítulo II. Antecedentes	4
2.1 Generalidades	5
2.2 Bases de Schiff	6
2.3 Síntesis por hormado, síntesis directa y transmetalación	11
2.4 Ligantes tipo <i>Salen</i>	13
Capítulo III. Objetivo	15
Capítulo IV. Desarrollo experimental	17
4.1 Reactivos y equipo	18
4.2 Síntesis del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilamin)metil)fenol	19
4.3 Síntesis de los compuestos de coordinación	32
Capítulo V. Resultados y análisis	40
5.1 Zinc	42
5.2 Cobalto	49
5.3 Cobre	57
5.4 Níquel	65
5.5 Paladio	74
5.6 Platino	79
Capítulo VI. Conclusiones	85
Capítulo VII. Bibliografía	88
Capítulo VIII. Anexos	92

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En el área de Química de Coordinación, varios ligantes se han diseñado para propiciar la función de acarreo y reconocimiento de iones metálicos específicos, aniones o moléculas neutras. Otros ligantes se han utilizado para reproducir la actividad catalítica de metaloenzimas y proteínas. En estos estudios, las bases de Schiff se han empleado extensivamente y la síntesis de ligantes con tales grupos funcionales ha contribuido de manera importante para entender correctamente el papel de los átomos donadores y el efecto de sus posiciones relativas en dichos procesos.

Entre los ligantes más conocidos que poseen en su estructura bases de Schiff se encuentra el *Salen* (fig. 1.1), sintetizado a partir de salicilaldehído y etilendiamina. La presencia de átomos donadores de electrones (oxígeno y nitrógeno) le confiere la capacidad de formar quelatos metálicos estables.

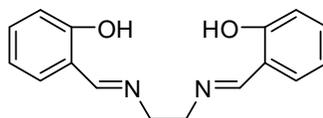


Figura 1.1 Ligante Salen, ampliamente utilizado en catálisis homogénea.

En este trabajo se explora la química del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilamin)metil)fenol (fig. 1.2), relacionado con la familia de ligantes tipo Salen pero con dos variantes importantes: en primer lugar, la reducción de la base de Schiff, lo que le confiere al sistema mayor flexibilidad y modifica sus características de basicidad, además de hacerlo más resistente a hidrólisis y, en segundo lugar, la presencia de un átomo de fósforo en la estructura. Pocas investigaciones se han encauzado al análisis de ligantes aminofosforados de este tipo y conviene profundizar en las implicaciones electrónicas que pudieran asociarse a esa particularidad.

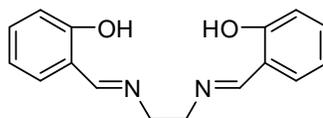


Figura 1.2 Ligante de interés, 2-((2-(difenilfosfin)etilamin)metil)fenol

Utilizando dicho ligante se prepararon compuestos de coordinación con iones metálicos de la primera serie de transición: Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) y con metales más pesados: Pd (II) y Pt (II) para analizar sus propiedades y reactividad.

El contenido de este trabajo fue organizado de la siguiente manera: en el Capítulo II se presentan las bases teóricas y antecedentes útiles para el entendimiento de las propiedades y reactividad de los compuestos sintetizados, dando especial importancia a las bases de Schiff, los ligantes tipo Salen y los compuestos polinucleares generados a partir de dichas especies, así como sus usos actuales y aplicaciones potenciales. El Capítulo III menciona el objetivo del trabajo; en el Capítulo IV se incluye la metodología experimental empleada y el Capítulo V abarca los resultados obtenidos y su análisis. Después se presentan en el Capítulo VI las conclusiones concretas y se incluyen algunas recomendaciones para continuar sobre esta línea de investigación.

CAPÍTULO II
ANTECEDENTES

2.1 Generalidades

Un compuesto de coordinación es el producto de una reacción ácido-base de Lewis en la que moléculas neutras o aniones, llamadas ligantes, se enlazan a un centro metálico (generalmente un metal de transición) a través de la donación de un par electrónico, para formar un enlace covalente coordinado¹.

Los ligantes en química de coordinación resaltan principalmente por su estructura y propiedades electrónicas.

En cuanto a sus propiedades electrónicas, los ligantes son especies que actúan como donadores de pares electrónicos, siendo frecuentes donadores los átomos de nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre y halógenos.

La estructura del ligante define cuántos y cuáles son los átomos que se unen al meta. El número total de átomos que son capaces de unirse simultáneamente a un centro metálico determina el carácter dentado del ligante; siendo monodentado si posee un centro dador de electrones o quelato si se coordina al metal por medio de dos o más átomos donadores. Un aspecto importante a considerar es el ángulo de mordedura (bite), pues sirve para estimar si el ligante actuará como quelato o como puente en un sistema determinado² (fig 2.1.1).

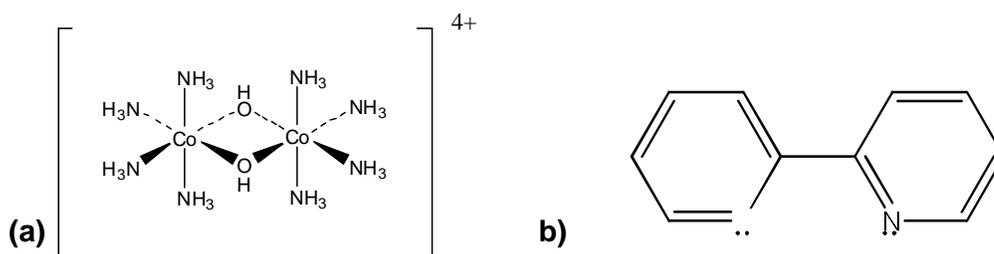


Figura 2.1.1 (a) Ligando μ -hidroxibis(tetraamincobalto)(4+), con el átomo de oxígeno actuando como puente. (b) 1,1 Bipyridina, ligante bidentado, un metal se coordinaría a través de ambos átomos de nitrógeno.

En la formación de un compuesto de coordinación o complejo, las constantes de equilibrio o de estabilidad se pueden definir como:



Los valores de las constantes de estabilidad reflejan la energía de complejación: entre mayor sea la constante, es más favorable la formación del compuesto. Al tratarse de valores termodinámicos, no están asociados a velocidades de formación o descomposición de los complejos.

Al comparar las constantes de estabilidad para la formación de complejos con ligantes monodentados y polidentados, se observa que la constante de estabilidad para la complejación con un ligante bidentado es mayor que la análoga con dos moléculas de un ligante monodentado. En tal proceso, las contribuciones entálpicas son similares, pues la naturaleza de los enlaces rotos y formados es muy semejante. La diferencia en energías se debe al aumento en la capacidad de arreglos del sistema. Se generan más moléculas como producto, mientras que en las especies monodentadas se conserva el número de moléculas iniciales y finales durante la reacción. La reacción se favorece entrópicamente y a ello se debe la estabilidad adicional del complejo con el ligante bidentado.

2.2 Bases de Schiff

Muchos ligantes polidentados se han diseñado para unirse a varios centros metálicos y desarrollar funciones específicas en procesos moleculares de bioquímica, ciencia de materiales, catálisis, encapsulación, activación y fenómenos de separación³. En la construcción de dichos ligantes se han empleado con frecuencia bases de Schiff, grupos funcionales que contienen un doble enlace carbono-nitrógeno, estando el nitrógeno unido, a su vez, a un grupo alquilo o arilo. Tienen la fórmula general $R_1R_2C=N-R_3$.

Hugo Schiff (1834-1915), judío alemán nacido en Frankfurt (figura 2.2.1), fue un prolífico químico que desarrolló su carrera profesional en Florencia y Pisa. Estudió en 1864 la reacción de anilina con aldehídos, incluyendo acetaldehído,

valeraldehído, benzaldehído, cinamaldehído y descubrió la formación de iminas⁴, sintetizando su trabajo en un artículo llamado “Una nueva serie de bases orgánicas” (*Eine neue Reihe organischer Basen*) en 1867⁵.



Figura 2.2.1 Hugo Schiff, en una cátedra. Abril de 1915⁶.

Actualmente, se siguen preparando bases de Schiff que, bien diseñadas y funcionalizadas, son consideradas como “ligantes privilegiados”⁷, dada la amplia gama de posibilidades que ofrecen: tienen aplicación en el campo de reconocimiento molecular, transporte y catálisis. Son capaces de transmitir información quiral para generar productos no racémicos después de un proceso catalítico, en el que se empleen aldehídos quirales o aminas quirales⁷ (fig. 2.2.2).

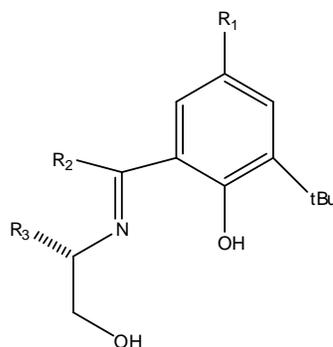


Figura 2.2.2 Base de Schiff quiral utilizada como catalizador altamente activo y enantioselectivo en la adición de dialquilzinc a aldehídos⁸.

Asimismo, este tipo de bases son prometedoras en cuanto a la estabilización de algunas especies muy particulares; la naturaleza y disposición de átomos donadores podría aumentar la estabilidad de estados de oxidación inusuales, en tanto que la encapsulación podría proteger sustratos que en otras condiciones son más lábiles. En combinación, estas características permitirían eventualmente que la química de compuestos sensibles a la humedad pudiera llevarse a cabo en condiciones más accesibles⁹.

2.2.1 Compuestos de coordinación bimetálicos con bases de Schiff

Otra ventaja de estas bases polidentadas es que generan sistemas flexibles que permiten la presencia simultánea de dos o más iones metálicos (iguales o diferentes) en proximidad. Existe un gran interés en hallar los procedimientos sintéticos más apropiados para la preparación de tales complejos dinucleares y evaluar sus propiedades fisicoquímicas¹⁰.

En particular, la síntesis de complejos con dos metales de transición separados entre sí por distancias entre 3–6 Å es de un interés considerable. A tales distancias no se espera una directa interacción entre los iones metálicos, sin embargo, un sustrato podría interactuar simultáneamente con ambos iones, pudiendo mediar ciertas reacciones químicas mucho mejor, o de diferente forma, que si se tratara de centros aislados¹¹. Estas entidades permiten el entendimiento de la activación, transporte y separación de moléculas específicas, del reconocimiento selectivo de especies neutras o cargadas, etcétera.

Además, complejos bimetálicos pueden exhibir propiedades magnéticas que no son simplemente la suma de las propiedades de los centros metálicos tomados individualmente; estas propiedades resultan de las interacciones entre los centros metálicos dentro de la misma molécula¹². Se han sintetizado, por ejemplo, complejos dinucleares donde los dos centros metálicos, siendo paramagnéticos, interactúan entre sí a través de los átomos donadores de electrones del ligante. Cambiando el ligante, la distancia entre los centros paramagnéticos se modifica, y con ello su interacción¹³.

En cuanto a aplicaciones biológicas de especies polinucleares, intentos para construir sistemas *in vitro* que puedan reproducir la actividad catalítica de enzimas¹⁴ han propiciado que la atención se dirija a compuestos que contienen cavidades con diámetro suficiente y profundidad para formar complejos anfitrión—huésped, siendo tales complejos los primeros intermediarios en procesos enzimáticos. Adicionalmente, se han utilizado bases de Schiff para inhibir el crecimiento de microorganismos patógenos¹⁵ y algunas otras con propiedades antitumorales (fig. 2.2.1.1). La coordinación de metales de transición y del bloque f ayuda a intensificar el efecto biológico de los compuestos de coordinación con bases de Schiff¹⁶.

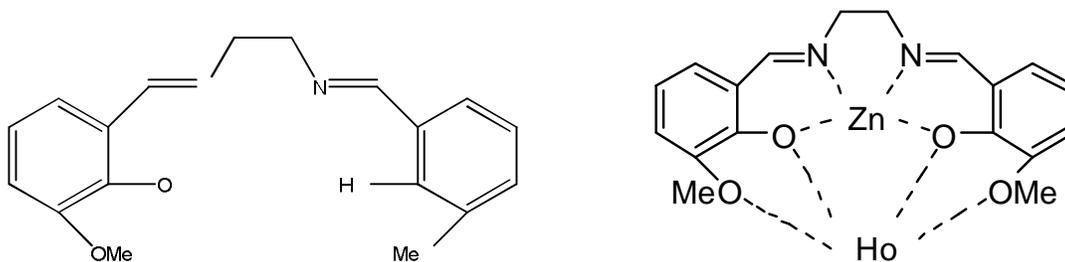


Figura 2.2.1.1 Nitrato de N, N' etilenbis (3-metoxisalideniminato) de zinc(II) holmio (III). Compuesto de coordinación dinuclear con actividad antitumoral.¹⁶

2.2.2 .Química de las bases de Schiff

Las bases de Schiff han sido ampliamente utilizadas debido a que se pueden obtener fácilmente por condensación (fig. 2.2.2.1) a partir de aminas primarias y moléculas con grupos carbonilo como precursores (mismos que pueden ser funcionalizados al insertar grupos en la cadena alifática o aromática)¹⁷; siendo capaces de alojar grupos donadores adicionales (O, S, P) que las hacen buenas candidatas para la complejación de iones metálicos.

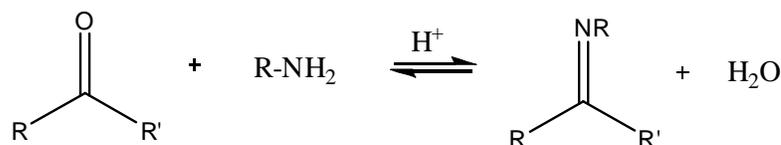


Figura 2.2.2.1 Reacción general para el proceso de formación de iminas.

Las reacciones de condensación para estructuras acíclicas son simples y generalmente no forman subproductos, especialmente cuando los precursores sólo tienen un grupo formilo o una amina primaria. En cambio, es difícil sintetizar bases de Schiff cíclicas, pues pueden generarse varios subproductos, haciendo la purificación más complicada y disminuyendo el rendimiento.

Entre muchos diferentes tipos de ligantes dinucleares, las moléculas que poseen fenoles en su estructura han sido ampliamente utilizadas (fig. 2.2.2.2) debido a las características electrónicas y estructurales del grupo fenólico: la variación de la carga en función del pH, la capacidad del oxígeno del fenolato para actuar como puente y permitir la cercanía de los centros metálicos y la flexibilidad sintética del anillo bencénico¹⁸. El aumento en la acidez del hidrógeno del fenol facilita su desprotonación, siendo suficiente para tal efecto la adición de una base como trietilamina, condiciones que no se cumplirían al tratarse de un alcohol no aromático.

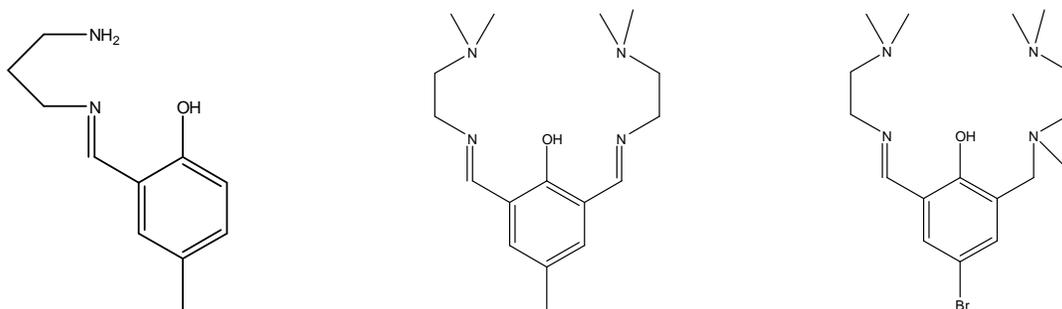


Figura 2.2.2.2 Ligantes con grupos fenólicos y bases de Schiff en su estructura, capaces de alojar un par de centros metálicos próximos entre sí.

Las bases de Schiff pueden reducirse también para la obtención de la poliamina correspondiente¹⁹ (fig. 2.2.2.3). Se generan así derivados menos sensibles a hidrólisis y más flexibles. Estos compuestos reducidos contienen grupos NH que pueden ser a su vez funcionalizados de diversas formas.

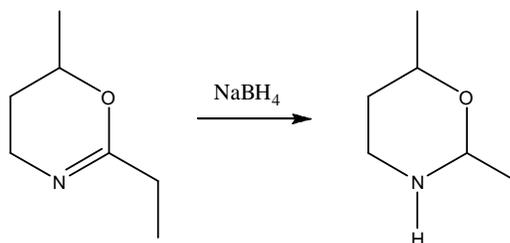


Figura 2.2.2.3. Reducción de una base de Schiff con NaBH_4

Para diversificar la funcionalidad de las bases de Schiff, se han introducido grupos hidrofóbicos o hidrofílicos, aromáticos o cadenas alifáticas con donadores adicionales, de modo que las posibilidades de coordinación se modifiquen, así como la solubilidad en diferentes disolventes.

2.3 Síntesis por hormado, síntesis directa y transmetalación

Al diseñar un ligante, se plantea que éste sea capaz de aumentar la estabilidad de un compuesto de coordinación (a partir de un aumento en la constante de formación) según sus características entrópicas y cinéticas inherentes.²⁰ En la síntesis por hormado se busca tal efecto y, además de considerarse la estructura del ligante, debe analizarse el ión metálico a utilizar, pues el tamaño del catión ha probado ser de importancia en la dirección del curso estérico de la reacción²¹. Los precursores se añaden en las condiciones y tiempos adecuados y la molécula deseada se ensambla generando el compuesto de coordinación. Esta estrategia se emplea comúnmente en el diseño de macrociclos.

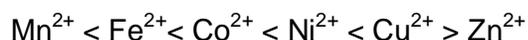
En el método de síntesis directa se plantea el aislamiento del ligante y posteriormente se hace reaccionar con el ión metálico apropiado para la obtención del compuesto de coordinación.

Asimismo, se ha encontrado que complejos con bases de Schiff y sus derivados pueden ser cinéticamente lábiles y que el ión utilizado para el hormado o en la síntesis directa puede ser intercambiado en muchos casos por otros presentes en disolución. Se han efectuado síntesis de complejos macrocíclicos por reacciones de

transmetalación para obtener complejos de iones metálicos poco accesibles a través de otras rutas sintéticas.

Las reacciones por síntesis directa y transmetalación frecuentemente resultan en la síntesis de complejos con altos rendimientos y grados de pureza satisfactorios.

Para conocer qué ión metálico puede ser o no intercambiado en procesos de transmetalación, se puede utilizar la serie de Irving-Williams, pues nos permite conocer la magnitud de las constantes de estabilidad de complejos²². Para la primera serie de transición se tiene:



El orden de las constantes de la estabilidad está determinado sobre todo por efectos electrostáticos debido a que la carga nuclear efectiva aumenta a lo largo del periodo; adicionalmente existe el efecto de la energía de estabilización del campo cristalino. Los compuestos de coordinación pueden tener una estabilización extra, proporcional a dicha energía.

La capacidad de un ión metálico para unirse a sitios de coordinación apropiados, según el entorno en el que se encuentre, es el principio básico para el diseño de ligantes binucleares o polinucleares con las aplicaciones anteriormente mencionadas. Sin embargo, para comprender los mecanismos involucrados en ligantes capaces de alojar dos centros metálicos, es necesario estudiar la química de compuestos análogos mononucleares, es decir, aquéllos ligantes a los que sólo se asocia un ión metálico.

El ligante que se sintetizó para este estudio es análogo a la familia de ligantes Salen y por ello se revisan las características de este grupo de ligantes.

2.4 Ligantes tipo *Salen*

Cuando dos equivalentes de salicilaldehído se combinan con una diamina, una base de Schiff muy particular se produce. Los llamados ligantes *Salen*, con cuatro sitios de coordinación son similares estructuralmente a las porfirinas pero se preparan con mayor facilidad. Aunque el término *Salen* se usó originalmente para describir las bases de Schiff tetradentadas derivadas de etilendiamina, el término más general, o los ligantes “tipo *Salen*” describen la clase de ligantes tetradentados [O, N, N, O]. (fig. 2.4.1)

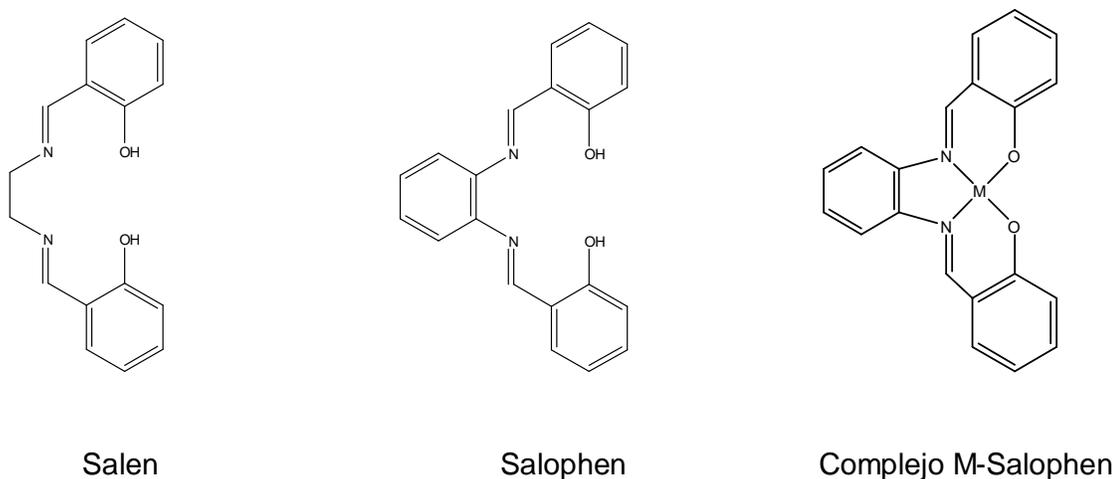


Figura 2.4.1 Ligantes *Salen*, *Salophen* y un compuesto de coordinación tipo Metal-*Salen*

Salen es un ligante quelante que presenta dos átomos donadores de oxígeno y nitrógeno, capaces de formar complejos metálicos estables. La introducción de otros grupos funcionales y las modificaciones al esqueleto orgánico de la molécula han permitido mejorar o modular las propiedades de los compuestos. La longitud de la cadena de los complejos *Salen*, por ejemplo, es uno de los factores que afecta las propiedades electroquímicas y espectroscópicas del centro metálico²³.

Para modificar el ambiente coordinante de los ligantes derivados del *Salen*, el oxígeno fenólico puede ser sustituido por otros elementos, como azufre. Así, pueden

formarse complejos con novedosas características, debido a la coordinación de los donadores blandos de azufre.

Las bases blandas son donadores de pares electrónicos que poseen una alta polarizabilidad, baja electronegatividad, son fácilmente oxidables y poseen orbitales internos desocupados. Siguiendo el mismo criterio, los ácidos blandos se definen como aceptores de pares electrónicos en donde el aceptor tiene una carga positiva pequeña y un tamaño relativamente grande. Los ácidos duros tienen, por el contrario, una carga grande y un tamaño pequeño.

Según el concepto de Pearson²⁴, los ácidos duros de Lewis tienen preferencia a unirse con bases duras de Lewis. Del mismo modo, ácidos blandos de Lewis tienden a unirse con bases blandas de Lewis. La interacción duro-duro o blando-blando conduce a especies más estables (el solapamiento de orbitales sería mayor, fortaleciendo el enlace) que las resultantes de interacciones combinadas duro-blando o blando-duro.

Dicho principio permite llevar a cabo predicciones cualitativas sobre el resultado de algunas reacciones químicas y la relativa estabilidad de los productos. Cabe destacar que hay ácidos –y bases- que se encuentran en el límite “duro-blando”. Tal es el caso de cationes como Co^{2+} , Ni^{2+} utilizados en este trabajo.

Estos antecedentes generales nos muestran que las bases de Schiff y sus derivados se emplean exhaustivamente en diferentes disciplinas y áreas de estudio, pero generalmente utilizando, como donadores de pares electrónicos, átomos de nitrógeno y oxígeno. Es por ello, que en este trabajo se exploran y analizan las propiedades y repercusiones de emplear ligantes que en su estructura presentan átomos de fósforo como donadores. La combinación de estos donadores en un mismo ligante puede ser una alternativa para la generación de un nuevo e interesante horizonte de investigación, aplicado inicialmente a especies mononucleares y posteriormente a sistemas dinucleares.

CAPÍTULO III

OBJETIVO

Sintetizar compuestos de coordinación de Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Pd (II) y Pt (II) con el ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilamin)metil)fenol por las rutas de síntesis directa y transmetalación, identificando el método y condiciones óptimas de síntesis.

Asimismo, efectuar la caracterización de los compuestos obtenidos mediante diferentes técnicas analíticas: IR, UV, RMN ^1H y ^{31}P , Espectrometría de Masas, Susceptibilidad Magnética, Análisis elemental y Difracción de rayos X de monocristal.

CAPÍTULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos y equipo

Todos los disolventes utilizados en este trabajo fueron de grado RA. En las reacciones en presencia de THF, éste fue secado y destilado previamente. Se utilizaron como reactivos: trifenilfosfina, difenilfosfina, clorhidrato de 1-cloro 2 – aminoetano, terbutóxido de potasio, salicilaldehído, borohidruro de sodio, acetato de cobre, acetato de cobalto, acetato de níquel, nitrato de níquel, tetracloroplatinato de potasio y acetato de paladio.

La balanza analítica digital utilizada fue una OHAUS Explorer ($d=0.1$ mg). El equipo de RMN empleado fue un Varian Unity INOVA de 300 MHz (se designó como referencia TMS, $\delta=0$). El espectrómetro de masas usado fue un Thermo-Electron DFS (Double Focus Sector), con introducción directa de la muestra. El método de análisis fue FAB, el gas de bombardeo fue cesio y se detectaron iones positivos. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR 1605, mediante la preparación de pastillas de KBr.

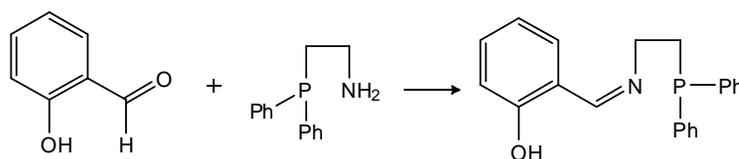
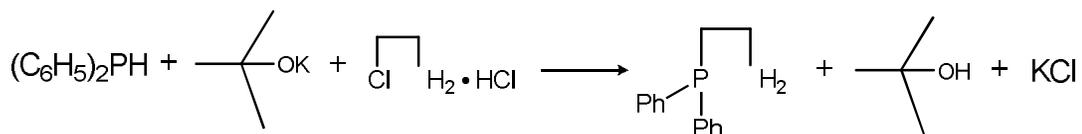
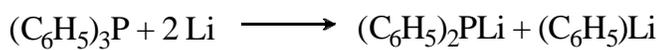
Para el análisis elemental se empleó un equipo Fisons EA 1108, con el que se detectaron los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las diferentes muestras. La balanza de susceptibilidad magnética fue una Johnson Matthey. El equipo de UV-Vis utilizado fue un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8453.

El equipo de rayos X utilizado fue un Gemini “A”, marca Oxford Diffraction. Todas las reflexiones fueron colectadas utilizando la técnica “ ω -scan”. Los parámetros de la celda unitaria fueron obtenidos de un refinamiento de mínimos cuadrados de 25162 reflexiones. La estructura se resolvió utilizando el programa SHELXLS-97 (Sheldrick, 1997). Para generar las tablas de longitudes y ángulos de enlace se utilizó la paquetería de WinGX Publication Routines (Farrugia, 1999) y las figuras fueron generadas con Ortep-3 para Windows (Farrugia, 1997).

4.2 Síntesis del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilamin)metil)fenol

Para sintetizar el ligante, es necesario, en primer lugar, obtener la base de Schiff correspondiente para su posterior reducción. Para sintetizar dicha base de Schiff, debe hacerse reaccionar la 2-difenilfosfinetamina con salicilaldehído. Se puede tener acceso al salicilaldehído comercialmente, no así a la fosfinamina. Una primera aproximación para solucionar esta problemática consistiría en efectuar una sola operación sintética (*one-pot synthesis*²⁵), buscando reacciones sucesivas en un solo reactor para preparar dicha fosfinamina, partiendo inicialmente de trifenilfosfina; evitando así complicados procesos de separación, optimizando tiempo, recursos y rendimientos.

Se tomaron 10g de trifenilfosfina (0.038mol) que, teóricamente, con un 100% de rendimiento podrían ser transformados a 16g de la base de Schiff. Al final del desarrollo experimental sólo se obtuvieron 2.88g de ese compuesto, para un 18%. Esto debido a que entre la gran cantidad de reactivos, disolventes y subproductos formados, se genera una competencia de bases y, dado que en esta ruta sintética es crucial el manejo del pH, se pierde una gran cantidad del producto en el intento. Fue necesario aislar, paso por paso, los precursores para la síntesis de la fosfinamina.



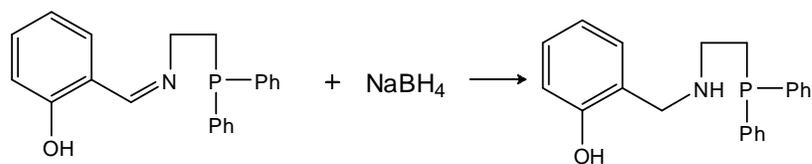
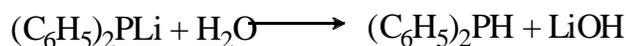
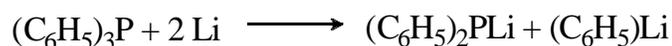


Figura 4.2.1 Esquema de reacciones a seguir para la obtención del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilamin)metil)fenol (*one-pot synthesis*)

4.2.1 Síntesis de difenilfosfina

La reacción que se llevó a cabo fue²⁶:



Se utilizó para la síntesis THF seco. Para ello se colocó 1 L de THF en un matraz bola, se adicionó sodio en pequeñas láminas y se agregó benzofenona como indicador hasta observar una coloración morada del disolvente. Posteriormente se dejó a reflujo y se destiló. En un matraz de 3 bocas, de fondo redondo (seco y bajo atmósfera de nitrógeno) se añadieron 200 mL del THF previamente destilado. Se añadieron 20.03g (7.64×10^{-2} mol) de trifenilfosfina, que se disolvió sin dificultades.

Se agregaron después 1.09g de litio (1.57×10^{-1} mol) y la solución se tornó amarillenta, después de unos minutos fue cambiando gradualmente hasta conseguir una coloración roja intensa. La reacción se dejó bajo agitación un par de días para que todas las virutas de litio se integraran a la disolución y posteriormente se agregó agua, de modo que se pudiera formar el hidróxido de litio y la difenilfosfina, a partir del difenilfosfuro de litio (rojo). El color rojo desapareció al perderse la movilidad del electrón libre que tenía el difenilfosfuro y la solución se tornó, a partir de ese momento, blanquecina²⁷.

Los posibles subproductos de la reacción son benceno, trifenilfosfina sin reaccionar e hidróxido de litio. Después de evaporar el THF, se hicieron extracciones con éter

etílico (3x20 mL) y se descartó la fase acuosa. A la fase orgánica se le añadió sulfato de sodio para secar y se evaporó todo el disolvente, obteniéndose así la difenilfosfina.

Para purificar la difenilfosfina, se destiló en un horno de bolas (Kugelrohr); se obtuvieron 3.685g (0.0198mol) del compuesto, un líquido incoloro y fétido, para un 26% de rendimiento.

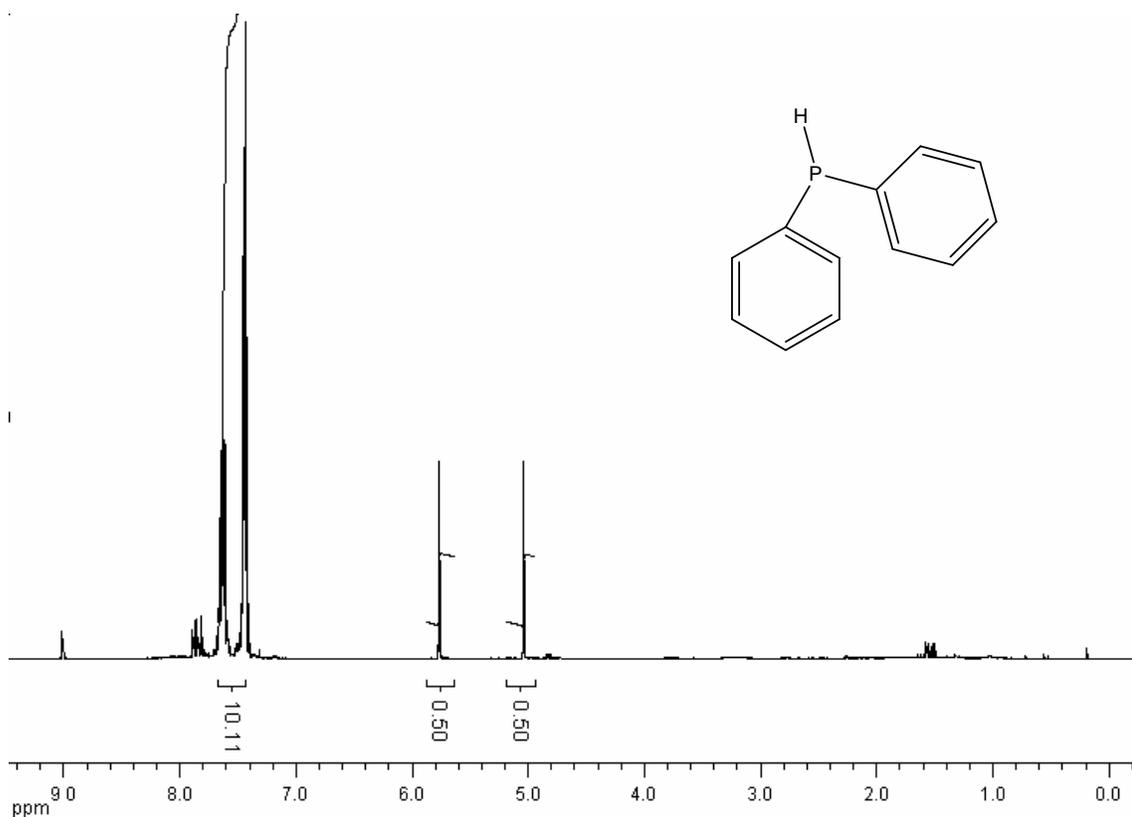


Figura 4.2.1.1 Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para la difenilfosfina. El análisis se llevó a cabo con acoplamiento P-H. Por ello las señales en 5 y 5.8 ppm integran para 0.5 H. Se trata del hidrógeno unido al fósforo. De estar desacoplados, aparecería una señal (integrandos para un hidrógeno) cerca de 5.5 ppm. Los protones que aparecen entre 7.4 y 7.6 ppm pertenecen a los hidrógenos de los anillos bencénicos, integrando para 10 hidrógenos, como se esperaba. $J_{\text{PH}}=218$ Hz.

La difenilfosfina se utiliza como precursor en la síntesis de la fosfinamina.

4.2.2 Síntesis de 2-difenilfosfinetanamina

El artículo en el que se menciona la síntesis de este ligante indica en la parte experimental la utilización de terbutóxido de potasio²⁸. En esta síntesis se utilizó un aducto de terbutanol-terbutóxido de potasio.

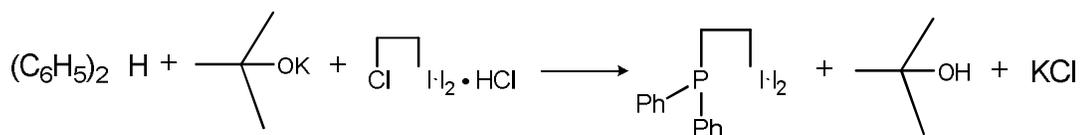


Figura 4.2.2.1 Ruta sintética para la obtención de 2-difenilfosfinetanamina

Se destiló THF seco (aproximadamente 100 mL) y en él se disolvieron 5 mL de difenilfosfina ($\rho = 1.1 \text{ g/mL}$), de los cuales se tomaron 3.3 mL de la difenilfosfina sintetizada anteriormente y el volumen restante fue agregado de un frasco comercial.

Se pesaron 14.14g (0.08mol) del aducto de terbutóxido de potasio-terbutanol y se agregaron a la disolución, tornándose ésta rojiza. Posteriormente fue tratada con el clorhidrato de 1-cloro 2-aminoetano. Se agregaron 3.34g (0.029 mol) del compuesto bajo agitación y en un baño de hielo y la disolución tomó un color anaranjado. La coloración debía desaparecer o atenuarse considerablemente después de un par de días. Después de agitar por un par de días el color se había tornado naranja pálido y se procedió a calentar (40 minutos, temperatura de 70°C) en una parrilla hasta que la disolución tomó un color blanquecino.

Posteriormente, se preparó una disolución de HCl al 10% en peso para protonar al ligante. Se tomaron 23.3 mL de una solución al 37% y se aforó a 100 mL. A través de la formación del ión amonio se hizo pasar la difenilfosfinetanamina a la fase acuosa y a continuación se extrajo con benceno la difenilfosfina que quedó sin reaccionar. Se hicieron tres extracciones con 25 mL de benceno y se eliminó la difenilfosfina.

Se agregó NaOH (s) para devolver el ligante a un estado neutro. Para transferir el producto de nuevo a la fase orgánica, se hicieron extracciones con benceno (3 x 25

mL). El hidróxido de sodio utilizado se preparó a partir de una solución al 30% de manera análoga a como se especificó para el ácido clorhídrico.

Se agregó a la fase orgánica sulfato de sodio para secarla, se evaporó el disolvente y se montó una columna de alúmina. Se hizo pasar el producto a través de ella para su purificación; siendo éter el eluyente utilizado. Se obtuvieron 3.78g (0.016 mol) de la fosfinamina, un líquido viscoso amarillento, para un rendimiento del 71%. Se caracterizó mediante RMN ^1H , el espectro se muestra en la figura 4.2.2.1.

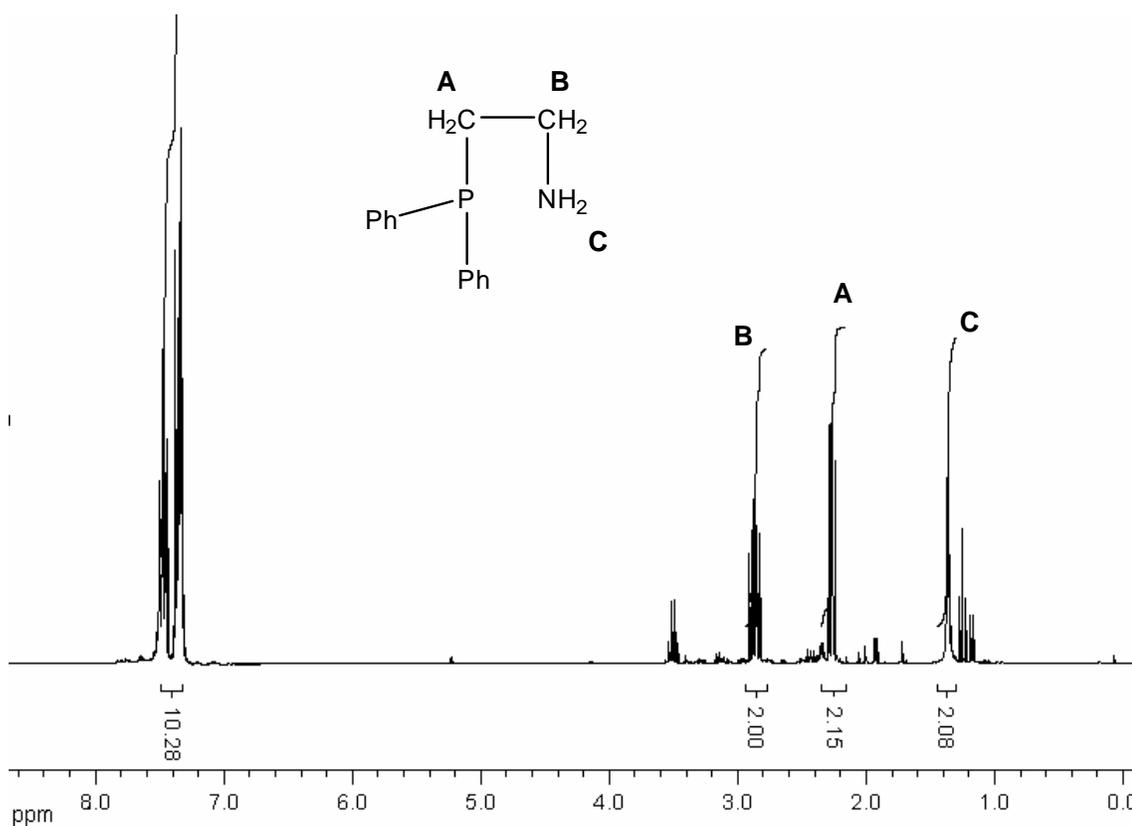


Figura 4.2.2.2 Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) de la fosfinamina. La señal cercana a 1.5 ppm (**C**) pertenece a la amina primaria, siendo congruente con la integración para 2H que se presenta. La señal en 2.26 ppm (**A**) pertenece a los hidrógenos del metileno unido al fósforo, también siendo adecuada la integración para dos hidrógenos. Por último, la señal en 2.86 ppm (**B**) se refiere a los hidrógenos del metileno unido a la amina. El desplazamiento es el esperado, así como la integración (2 H).

4.2.3 Síntesis de la base de Schiff (2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol)

La imina se sintetiza a partir de salicilaldehído y la 2-difenilfosfinetanimina preparada anteriormente:

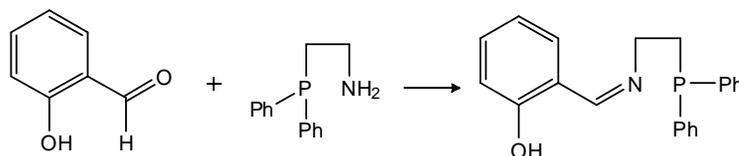


Figura 4.2.3.1 Ruta sintética para la obtención de la base de Schiff (2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol)

La fosfinamina obtenida se disolvió en metanol y fue tratada con 0.3023g (1.32×10^{-3} mol, $\rho = 1.1$ g/mL) de salicilaldehído. La disolución se tornó de un color amarillo intenso a raíz de la formación de una imina, que implica la presencia de un doble enlace carbono-nitrógeno conjugado al anillo aromático fenólico.

Se mantuvo un par de horas bajo agitación y posteriormente se colocó la disolución en el congelador para favorecer la precipitación del producto. Se filtró al vacío y se obtuvo un polvo cristalino amarillo. Se reconcentraron las aguas madres, se volvió a precipitar y filtrar por triplicado. Se pesaron 0.2401g del producto, lo que equivale a un 54.7% de rendimiento. La purificación de la muestra se efectuó mediante recristalizaciones de metanol. Se muestran a continuación los espectros de IR y RMN (^1H y ^{31}P).

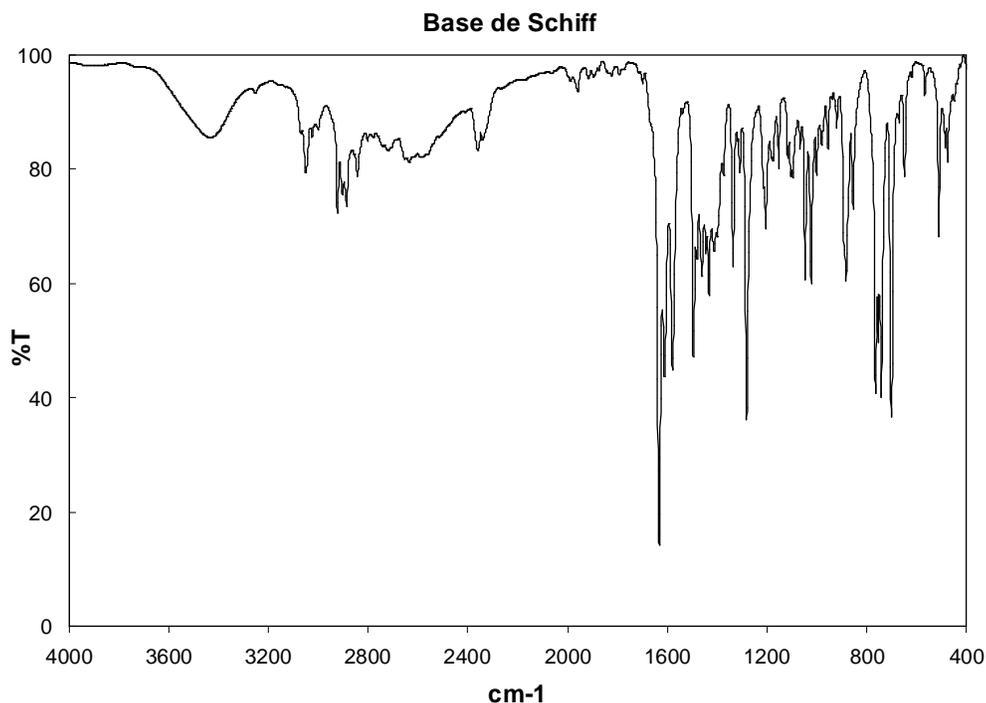


Figura 4.2.3.2 Espectro de IR de la base de Schiff 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol

En cuanto al espectro de IR, la banda intensa en 1632 cm^{-1} es la más representativa del espectro pues se trata de la imina (f). Otras bandas importantes son las de $700\text{-}750\text{ cm}^{-1}$, demostrando la presencia de fosfinas. En 3430 cm^{-1} aparece una banda ancha que corresponde al fenol, no es muy intensa por la presencia de un sustituyente voluminoso en posición *orto* (dificultando así la formación de puentes de hidrógeno y con ello disminuyendo la intensidad). Además, se aprecian en la zona de alifáticos, las vibraciones de alargamiento C-H correspondientes a los metilenos, entre $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$, y por encima de 3000 cm^{-1} pueden observarse las bandas de aromáticos (vibración de tensión C-H), así como entre $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$, éstas debidas a las vibraciones de tensión del enlace C=C.

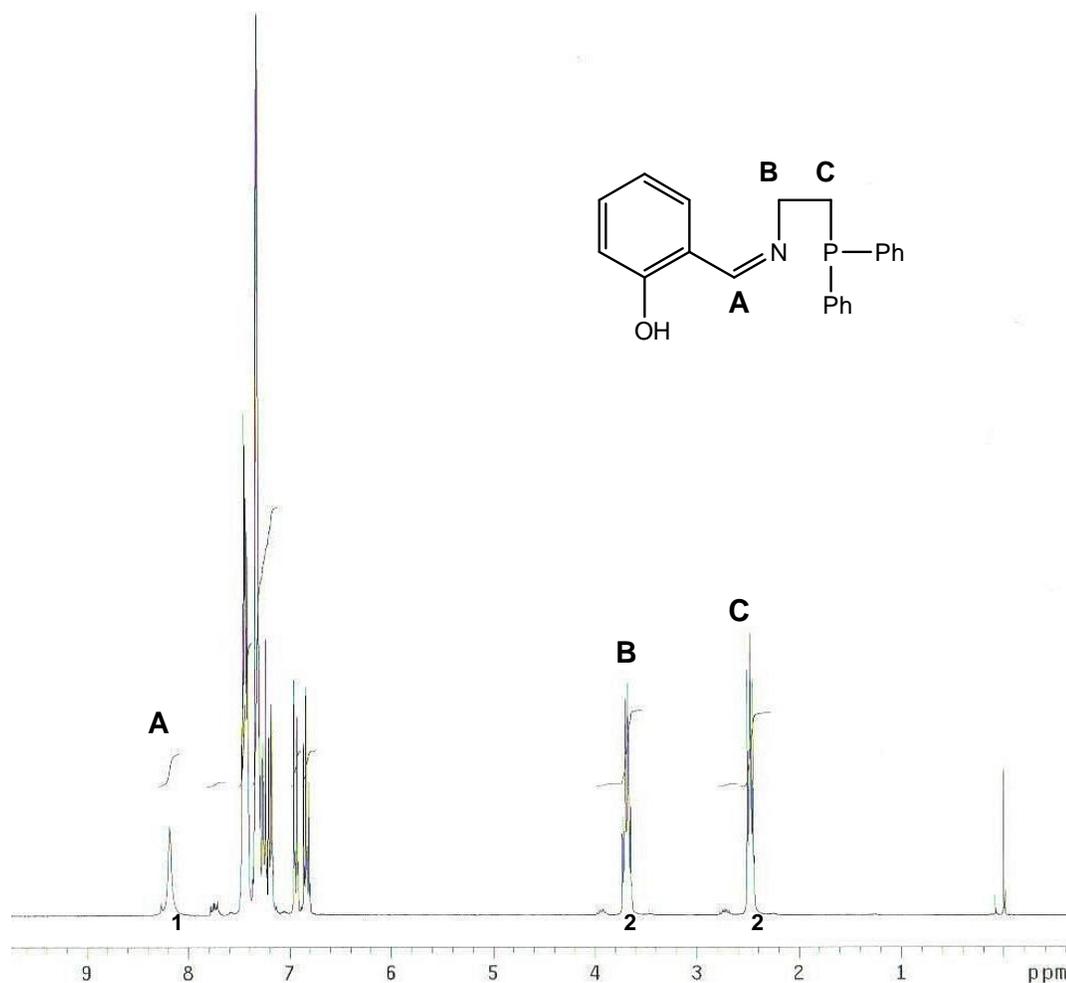


Figura 4.2.3.3 Espectro de RMN ^1H de la base de Schiff

En el espectro de ^1H , la señal en 8.1 ppm (**A**) corresponde a un protón muy desplazado por pertenecer al carbono de una imina. La integración concuerda al tratarse únicamente de un hidrógeno. La señal en 3.7 ppm (**B**) se trata de un doblete que integra para 2 hidrógenos; por el desplazamiento puede inferirse que se trata de un protón de metileno unido a un nitrógeno: la señal está más desplazada debido a la electronegatividad del nitrógeno; en tanto que el protón que aparece en 2.5 ppm (**C**) corresponde congruentemente con el metileno unido a fósforo (al ser un doblete que integra para 2 H). Las señales que aparecen entre 6.8 y 7.4 ppm pertenecen a hidrógenos del anillo aromático.

En el espectro de ^{31}P (fig. 4.2.3.3) se observa una señal que aparece en -20 ppm. Con este espectro se valida la suposición de la presencia de un solo fósforo en el ligante. También es posible obtener productos de oxidación, dada la elevada afinidad entre P-O, por lo que se deben cuidar las condiciones de síntesis y trabajar bajo una atmósfera poco oxidante.

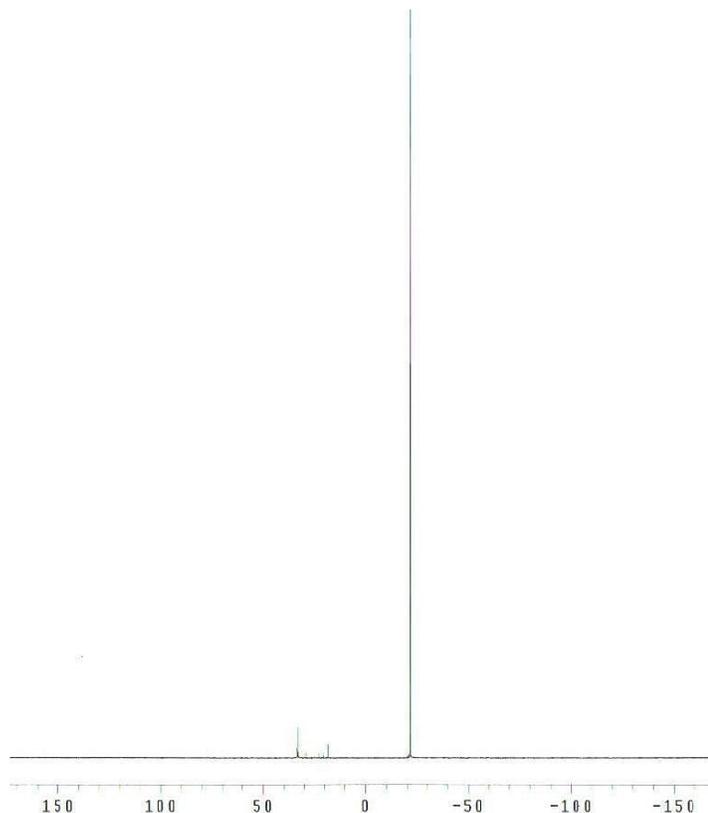


Figura 4.2.3.4 Espectro de RMN ^{31}P de la base de Schiff

La base de Schiff es estable tanto en sólido como en disolución y no muestra signos de descomposición; hecho corroborado porque no se modifican las señales en los espectros.

4.2.4 Reducción de la base de Schiff

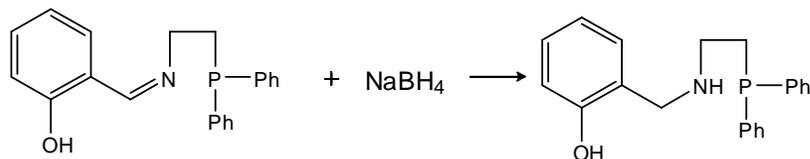


Figura 4.2.4.1 Síntesis del ligante de interés, a partir de la reducción de la base de Schiff con borohidruro de sodio

El ligante en estudio se obtiene de la reducción de la base de Schiff con NaBH_4 . Se espera un cambio importante en las propiedades del compuesto, dado que se modifica una doble ligadura $\text{C}=\text{N}$ por un enlace sencillo $\text{C}-\text{N}$, hecho que modifica sustancialmente las propiedades electrónicas entre una y otra especie.

Se siguió un procedimiento experimental ya reportado para la reducción de bases de Schiff²⁹. A partir de 0.445g (1.33×10^{-3} mol) de la base de Schiff se hizo la reducción con borohidruro de sodio. Se añadió NaBH_4 en exceso con respecto a la imina, se pesaron 0.1g (2.67×10^{-3} mol) del agente reductor (37.8 g/mol). Se disolvió la imina en 75 mL de metanol calentando un poco la disolución. Posteriormente se agregó el borohidruro de sodio bajo agitación y en hielo. La disolución, después de media hora se tornó totalmente incolora, como se esperaba por pérdida del cromóforo y el cambio a un enlace sencillo.

Se evaporó casi todo el metanol de la disolución y la disolución se trató con sosa al 30% (7.5g en 25 mL de agua destilada). La disolución adquirió turbiedad. Se hicieron extracciones con cloroformo (4x10) y se agregó posteriormente sulfato de magnesio para eliminar el agua presente. Se filtró por gravedad, se evaporó el cloroformo y el disolvente que permaneció ocluido en el aceite se eliminó. Se obtuvieron 0.2956g (8.85×10^{-4}) de un aceite incoloro, lo que corresponde a un 98% de rendimiento.

Espectros de IR y RMN del ligante reducido

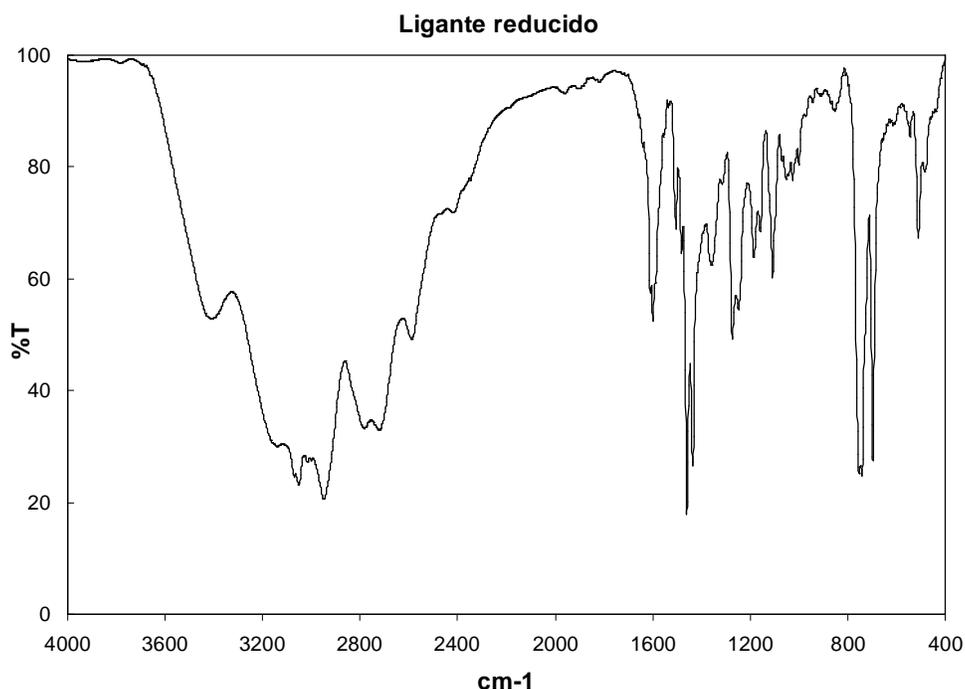


Figura 4.2.4.2 Espectro de IR del ligante reducido

Para el análisis del infrarrojo se tiene como característica importante la desaparición de la banda intensa cercana a 1630cm^{-1} , siendo lo más representativo del espectro, pues sugiere la reducción del amina como se deseaba. Otras bandas importantes son las de $700\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ de fosfinas, y entre $1450\text{ - }1600\text{ cm}^{-1}$, así como por encima de 3000 las de aromático, por vibraciones de tensión $\text{C}=\text{C}$ y de tensión C-H respectivamente. La señal del fenol aparece cerca de $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$.

En el espectro de RMN ^1H del ligante reducido (fig. 4.2.4.3) se puede notar la desaparición de la base de Schiff por dos razones: la ausencia de un singulete cercano a 8.2 ppm correspondiente al hidrógeno unido al carbono de la imina y la aparición de un singulete en 3.9 ppm (**A**), señal que corresponde a los hidrógenos del metileno unido al anillo y al átomo de nitrógeno; al integrar para dos hidrógenos, nos sugiere también que la reducción de la imina se logró. Además, el desplazamiento químico sirve para corroborar ese hecho. Las demás señales no se modificaron: los hidrógenos del anillo bencénico aparecen entre 6.6 y 7.4 ppm ; su integración indica la presencia de 4H . La señal en 2.1 ppm (**C**) corresponde al

metileno unido a fósforo, que está menos desplazada que la señal de los hidrógenos de metileno unidos al átomo de nitrógeno, en 2.9 ppm (por mayor electronegatividad). Ambas señales son congruentes en cuanto que integran para 2 hidrógenos. Cabe destacar también que el desplazamiento químico de la señal (**B**) con respecto al espectro de la base de Schiff (fig. 4.2.3.2) se modificó, pasando de 3.7 a 2.9 ppm al perderse el doble enlace, contribuyendo este hecho al desplazamiento de la señal a un campo más alto.

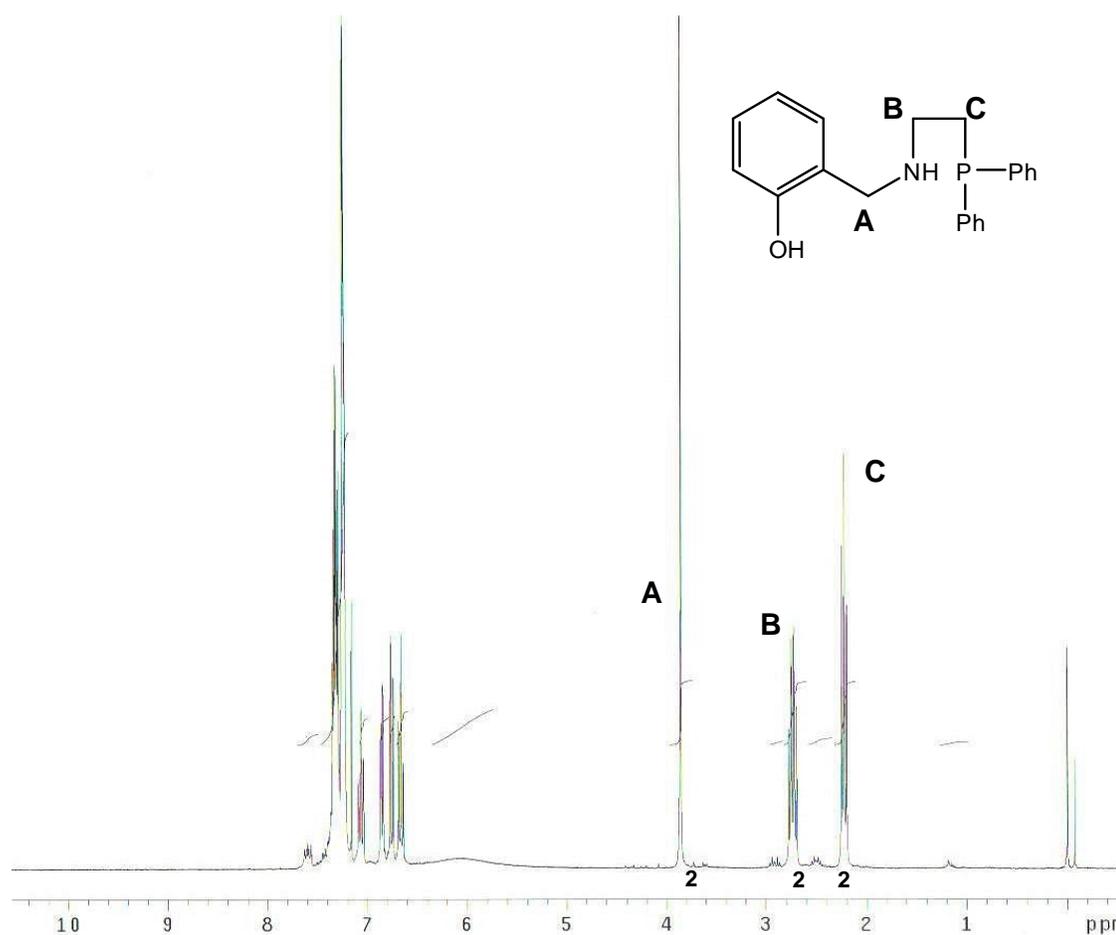


Figura 4.2.4.3 Espectro de RMN ¹H del ligante reducido

4.2.5 Formación del clorhidrato

El ligante reducido tiene una apariencia y consistencia aceitosa. Para evitar complicaciones con el manejo de un aceite, se formó el clorhidrato correspondiente. Para ello se siguieron dos rutas: el aceite obtenido a partir de la reducción fue tratado con 5 mL de HCl concentrado, obteniéndose un precipitado blanco. Cabe señalar que el inconveniente de esta técnica es la presencia de agua, difícil de eliminar y capaz de afectar al ligante. Como un método más eficiente, se preparó la sal a partir de la adición de HCl generado *in situ*, en forma gaseosa.

La reacción que se llevó a cabo fue³⁰:



Se montó un dispositivo para burbujear el cloruro de hidrógeno generado sobre el ligante. En un matraz de tres bocas se colocó el cloruro de sodio y con ayuda de un embudo de separación se añadió ácido sulfúrico.

Se instaló, además, un globo con nitrógeno para tener un control sobre la presión del sistema. El ligante, disuelto en cloroformo, recibe el HCl generado *in situ*.

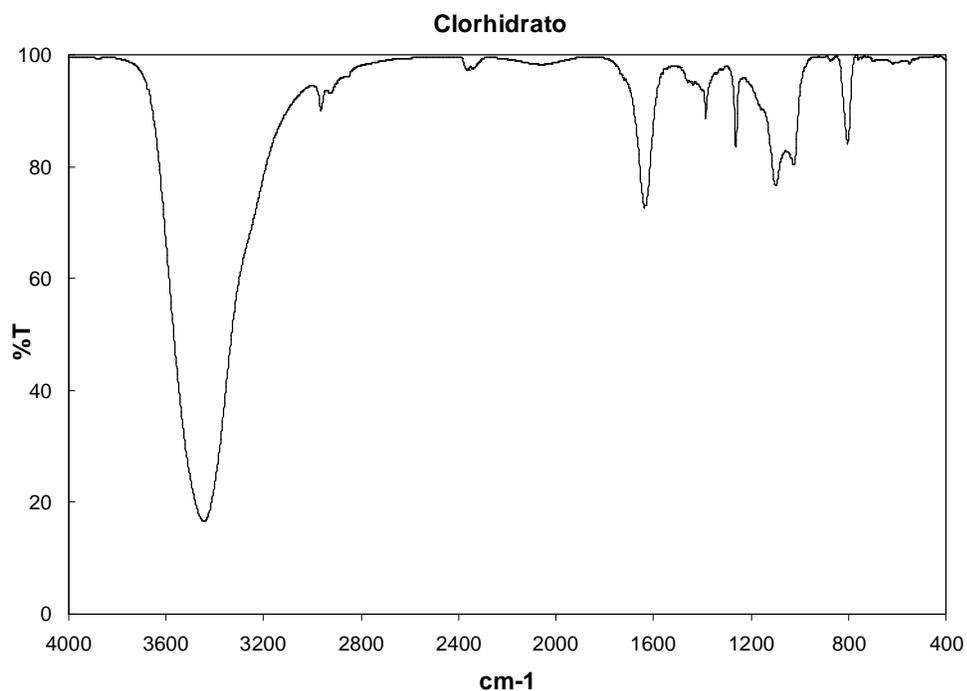


Figura 4.2.5 Espectro de infrarrojo para el posible clorhidrato de 2-((2-(difenilfosfin)etilamin)metil)fenol.

En el espectro se observan bandas que no corresponden con las esperadas para el clorhidrato, dado que deberían ser muy similares a las del ligante en forma de aceite. De todo esto se puede inferir que el ligante quedó en las aguas madres después de filtrar al vacío. El producto que precipitó puede tratarse de algún borato generado durante la síntesis.

Dado que en los espectros obtenidos por las diferentes rutas se observaron los mismos resultados, se decidió trabajar con el ligante en forma de aceite, ya que la formación del clorhidrato no prosperó.

4.3 Síntesis de los compuestos de coordinación

4.3.1 Síntesis directa

El ligante, en su forma reducida, se hace reaccionar con la sal metálica correspondiente. Para este trabajo se utilizaron acetatos y nitratos de los diferentes

metales. Se utilizó una relación ligante-metal 2:1 para los compuestos de la primera serie de transición y una relación 1:1 para aquéllos de la segunda serie.

La reacción llevada a cabo por el método de síntesis directa para los metales de la primera serie de transición se muestra en la figura 4.3.1, ejemplificada para el caso del compuesto de coordinación de zinc.

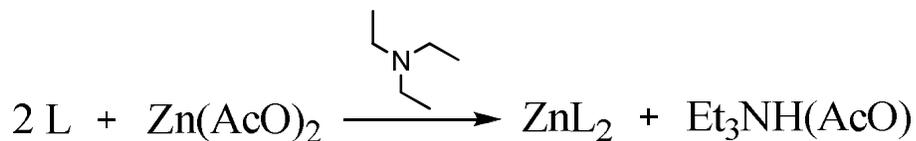


Figura 4.3.1 Síntesis directa del compuesto de coordinación de zinc

4.3.1.1 Complejo de zinc (ML₂)

Se partió de 0.27g (8.1×10^{-4} mol) del ligante reducido. La relación ligante-metal es 2:1, por lo que se añadieron 0.089g (4.04×10^{-4} mol) de acetato de zinc, $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MM=219.8g/mol). Tanto el ligante como el acetato de zinc se disolvieron en metanol y se agregó la disolución del metal a la del ligante.

Se dejó bajo agitación y a temperatura ambiente durante 2 horas. Para desprotonar al fenol se utilizó trietilamina en exceso respecto al ligante. Se agregó en una relación 2:1, se añadieron 0.164g (1.62×10^{-3} mol, $\rho=0.72\text{g/mL}$). Se dejó bajo agitación unos minutos y se observó la formación de un precipitado blanco. Se filtró al vacío y lavó con metanol frío. Se reconcentraron las aguas madres y se enfrió la disolución para inducir a la precipitación. Finalmente se obtuvieron 0.15g del complejo, dando un rendimiento del 38%. El compuesto es parcialmente soluble en metanol, etanol, diclorometano y cloroformo. Su purificación se logra mediante evaporación lenta de metanol.

4.3.1.2 Complejo de cobalto (II)

Se partió de 0.2g de la base de Schiff y después de la reducción con borohidruro de sodio se obtuvieron 0.158g del ligante reducido, para un 79% de rendimiento. Dado que la relación L:M es 2:1 se añadieron 0.059g (2.36×10^{-4} mol) de acetato de cobalto

tetrahidratado ($MM=249\text{g/mol}$). La disolución de cobalto, de color rosa, se tornó de un color rojo-café al añadir la disolución del ligante en metanol. Se dejó bajo agitación y finalmente la disolución tomó un color café intenso, negruzco. Después de agregar trietilamina no se observó la formación de un precipitado, por lo que se procedió a concentrar la disolución, evaporando la mayor cantidad posible de metanol. Se añadió posteriormente éter y se consiguió obtener el complejo, de color café. Se pesaron 0.214g del complejo. El rendimiento fue del 49.5% . Se purificó mediante difusión de éter en metanol.

4.3.1.3 Complejo de cobre (II)

Para su preparación se pesaron inicialmente 0.2 g ($6 \times 10^{-4}\text{mol}$) de la base de Schiff y después de la reducción con NaBH_4 se pesaron 0.186g de producto, para un rendimiento del 93% . Se disolvió en metanol y se agregó a la disolución acetato de cobre, disuelto a su vez en metanol, lentamente y bajo agitación. Se añadió como agente precipitante trietilamina y se obtuvo un precipitado verde. Se pesaron 0.26g de un producto cristalino verde; el rendimiento fue del 59% . Para su purificación fue colocado en una cámara de difusión de éter en metanol.

4.3.1.4 Complejo de níquel (II)

Para la síntesis del compuesto de coordinación de níquel se pesaron 0.5g ($1.5 \times 10^{-3}\text{mol}$) de la imina y se agregó NaBH_4 0.14g ($3 \times 10^{-3}\text{mol}$). Se dejó bajo agitación hasta perder el color amarillo de la disolución. Se evaporó el metanol y se alcalinizó la disolución con sosa al 30% (7.5g en 25 mL de H_2O aproximadamente). Se hicieron cuatro extracciones con cloroformo y se añadió sulfato de magnesio. Se filtró por gravedad y la disolución se llevó a sequedad para obtener el ligante. Se obtuvieron 0.42g de producto, para un rendimiento del 84% . Del producto se pesaron 0.157g ($4.7 \times 10^{-4}\text{mol}$) y se disolvieron en 20 mL de MeOH , que se agregaron a una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, del cual se pesaron 0.068g ($2.35 \times 10^{-4}\text{ mol}$). El color inicial de la disolución de nitrato de níquel, verde bandera, cambió a naranja y conforme se agregó más ligante se tornó más rojizo, hasta llegar a rojo tinto. Para precipitar el complejo se utilizó trietilamina en exceso respecto al ligante. La disolución adquirió un color café. Se dejó bajo agitación unos minutos, se obtuvo un precipitado y después de filtrar al vacío se tuvo un producto cristalino verde. Se

obtuvieron 0.073g del complejo, dando un 43% de rendimiento. Se recrystalizó de metanol, difundiendo éter como agente precipitante.

4.3.1.5 Complejo de paladio (II)

Para los compuestos de la segunda serie de transición utilizados - platino y paladio - la reacción se modifica un poco, al cambiar la relación a 1:1 del ligante respecto al metal.

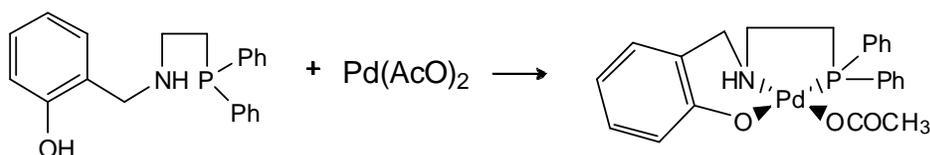


Figura 4.3.1.5 Síntesis del compuesto de coordinación de paladio

Se pesaron 0.3g de base de Schiff, mismos que fueron disueltos en metanol, aproximadamente en 90mL. Se llevó a cabo la reducción de la 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol con borohidruro de sodio, siguiendo el mismo procedimiento que en los casos anteriores. Se obtuvieron 0.27g (8.11×10^{-4} mol) del ligante reducido, para un 90% de rendimiento. Se hizo reaccionar con acetato de paladio (MM=224.49g/mol), por lo que se disolvieron 0.182g del compuesto en metanol, respetando la proporción de 1 a 1 y formándose una disolución rojiza. Para favorecer esa proporción, se agregó lentamente la disolución de ligante a la disolución del metal. De este modo, la gran concentración de metal y la mínima concentración de ligante interactúan para formar el complejo deseado; evitando la formación de especies ML_2 , favorecidos si el proceso se llevase a cabo a la inversa, es decir, agregando la disolución del metal a la del ligante.

Posteriormente, para desprotonar al fenol, se añadieron 150 mL de trietilamina (guardando una relación 1 a 1 respecto al ligante más un ligero exceso) y se dejó bajo agitación. Se evaporó casi la totalidad del metanol en disolución y se agregó éter para favorecer la precipitación del compuesto de coordinación.

Se obtuvieron 0.17g de un compuesto cristalino amarillo, para un rendimiento del 42.5%. El complejo se recrystalizó por difusión de éter en metanol.

Las condiciones de la reacción deben ser manejadas adecuadamente; se debe tomar la precaución de no calentar la disolución, ya que al utilizar metanol como disolvente se propiciaría la reducción del paladio (Pd^{2+} a Pd^0).

4.3.1.6 Complejo de platino (II)

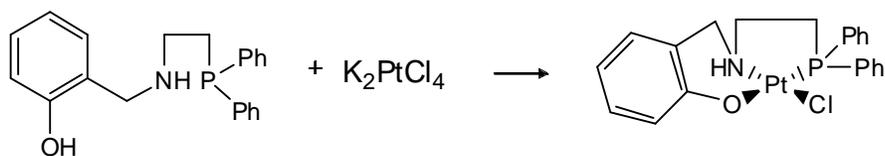


Figura 4.3.1.6 Síntesis del compuesto de coordinación de platino

Para la preparación del compuesto de coordinación de platino se partió de 0.36g de la base de Schiff, disuelta en metanol y tratada con borohidruro de sodio (0.082g), en hielo. Se obtuvieron 0.32g (9.7×10^{-4} mol) del ligante reducido, para un 89% de rendimiento. El ligante se disolvió en metanol y se hizo reaccionar con un equivalente (0.4g) de tetracloroplatinato de potasio, disuelto en una mezcla de agua y metanol. La disolución del ligante se agregó a la disolución del metal, propiciando la reacción 1 a 1. El ligante al entrar en la disolución del metal. Se desprotonó el ligante con trietilamina (150 μL), añadida en un ligero exceso respecto al ligante.

Posteriormente, para desprotonar al fenol, se añadieron 150 mL de trietilamina (guardando una relación 1 a 1 respecto al ligante más un ligero exceso) y se dejó bajo agitación. Se evaporó casi la totalidad del metanol en disolución y se agregó éter para favorecer la precipitación del compuesto de coordinación.

Se obtuvieron 0.23g de un compuesto de color beige, obteniéndose un rendimiento del 58%. El complejo se recristalizó por difusión de éter en metanol.

4.3.2 Transmetalación

Para llevar a cabo la transmetalación, se partió de un compuesto de coordinación susceptible de mostrar sustitución de metal, el complejo de zinc, por una combinación de características entálpicas y entrópicas, fue el elegido para la tarea (fig 4.3.2). Tal compuesto es poco soluble en metanol o etanol, y la presencia necesaria de un disolvente polar en el método de transmetalación obligó a utilizar una mezcla diclorometano-metanol para facilitar su manejo.



Figura 4.3.2 Síntesis del compuesto de coordinación de cobre, mediante el método de transmetalación.

El complejo de zinc se purifica por recristalización y al tener una baja solubilidad en metanol, pueden tenerse resultados satisfactorios mediante evaporación lenta de metanol. Todos los demás complejos se disuelven fácilmente y se purifican en cámaras de difusión, utilizando metanol para disolver al compuesto y éter para propiciar la precipitación.

Dado que el fenol se ha desprotonado previamente para dar lugar al compuesto de zinc, no se utiliza trietilamina en el proceso.

4.3.2.1 Complejo de cobalto

Se pesaron 0.1g (1.36×10^{-4} mol) del complejo de zinc y se disolvieron en diclorometano-metanol. Se preparó una disolución con la fuente del metal, acetato de cobalto tetrahidratado (MM=249g/mol), tomando en cuenta un ligero exceso 1.2:1 respecto al compuesto de zinc; se preparó disolviendo 0.04g (1.63×10^{-4} mol) del compuesto en metanol, obteniéndose una solución con un color rosáceo. Después de añadir dicha disolución a la disolución del complejo de zinc, se obtuvo una disolución con un color café intenso. Se concentró la disolución, evaporando la mayor parte del metanol y posteriormente se enfrió para favorecer la precipitación del complejo.

Después de filtrar al vacío se obtuvieron 0.053g de un producto café cristalino, teniéndose un 53% de rendimiento.

4.3.2.2 Complejo de cobre

Se partió de 0.1g (1.36×10^{-4} mol) del complejo de zinc, disuelto en una mezcla de metanol y diclorometano. Se preparó una disolución de acetato de cobre (MM=181.64g/mol), considerando un exceso de 1.2:1 respecto al compuesto de zinc; para ello se tomaron 0.029g (1.63×10^{-4} mol) del compuesto en metanol, obteniéndose una solución con un color verdoso. Después de añadir dicha disolución a la disolución del complejo de zinc, la coloración fue cambiando de café oscuro a verde bandera. Se filtró por gravedad para eliminar un precipitado blanco, el acetato de zinc. Se evaporó parte del metanol y se enfrió para favorecer la precipitación del complejo; como agente precipitante se utilizó además éter etílico.

Después de filtrar al vacío se obtuvieron 0.039g de un producto cristalino color verde pasto, teniéndose un rendimiento del 39.4%.

4.3.2.3 Complejo de níquel

Siguiendo la misma tendencia que para los casos anteriores, se pesaron 0.1g (1.36×10^{-4} mol) del complejo de zinc y se disolvieron en diclorometano-metanol. Se preparó una disolución de nitrato de níquel (MM=291g/mol), tomando en cuenta un ligero exceso 1.2:1 respecto al compuesto de zinc; se disolvieron 0.055g (1.63×10^{-4} mol) del compuesto en metanol, obteniéndose una solución de color verde. Se agregó esa disolución a la del complejo de zinc y se obtuvo una disolución con un color rojizo. Se concentró la disolución, se trató con un poco de éter y se obtuvieron unos cristales verdosos. Se pesaron 0.042g de los mismos; el rendimiento fue del 42%.

4.3.2.4 Complejo de paladio

Se utilizaron 0.05g (6.88×10^{-5} mol) del compuesto de coordinación de zinc. Se disolvieron en una mezcla diclorometano-metanol. Se disolvieron 0.015g de acetato de paladio en metanol (MM=224.5g/mol) respetando una proporción de 1:1 y se añadieron a la otra disolución, tomando la nueva disolución un color amarillento. Después de concentrar la disolución, mediante la evaporación del metanol, se agregó éter para precipitar el compuesto deseado. Se obtuvieron 0.015g, dando un 44% de rendimiento.

4.3.2.5 Complejo de platino

De la misma manera, para la preparación del complejo de platino se partió de 0.05g del complejo de zinc, disueltos en metanol. La fuente de metal utilizada fue $K_2[PtCl_4]$ (MM=415.11g/mol), se disolvieron 0.03g del compuesto -para tener un ligero exceso respecto a la proporción 1:1 planteada- en una mezcla de agua y metanol, estando éstos en una proporción aproximada de 20:80. Se pusieron en contacto ambas disoluciones, generándose una coloración beige. Después de evaporar una gran parte de metanol, se favoreció la precipitación agregando éter. Se filtró al vacío un producto de color beige, del que se obtuvieron 0.02g, obteniéndose un 70% de rendimiento.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se obtuvieron seis compuestos de coordinación, analizados según el centro metálico que poseen. Todos los compuestos son estables tanto en estado sólido como en disolución; no se detectaron cambios perceptibles a simple vista ni modificaciones en las bandas de los espectros, tanto de infrarrojo como de ultravioleta.

El ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilamin)metil)fenol actúa como un ligante monoaniónico tridentado después de su desprotonación, dando lugar a complejos del tipo ML o ML₂ según la proporción de metal-ligante que se utilice al generar el compuesto.

Los compuestos de coordinación sintetizados en este trabajo tienen en su estructura un grupo etileno que funge como puente entre los átomos donadores de fósforo y nitrógeno, siendo suficientemente flexible para permitir que el ligante tridentado y un ión metálico se coordinen octaédricamente, de manera meridional o facial³¹.

Cabe destacar que el ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilamin)metil)fenol posee en su estructura tanto donadores duros (oxígeno y nitrógeno) como blandos (fósforo).

Así, al fijar las condiciones de 2:1 en la proporción ligante-metal, y considerando la presencia de los átomos donadores de nitrógeno, oxígeno y fósforo, es posible estabilizar al compuesto de coordinación. Los compuestos pueden adoptar geometrías octaédricas (si el fósforo está coordinado con el metal), pero también es factible la obtención de estructuras con geometría tetraédrica o cuadrada (si el fósforo no se enlaza covalentemente al centro metálico).

Para el caso de ácidos blandos como Pt²⁺ y Pd²⁺ que suelen formar compuestos de coordinación con geometría cuadrada, la presencia de fosfinas como bases blandas es un factor de importancia en la estabilización de los mismos.

5.1 Zinc

Para la caracterización del complejo de zinc se utilizaron las técnicas de RMN ^1H , UV, IR, Masas y Análisis elemental.

5.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo

El espectro de IR del complejo obtenido por síntesis directa (fig. 5.1.1) muestra varias bandas de importancia para la caracterización del compuesto. El fenilo unido directamente al átomo de fósforo genera una banda fina e intensa del grupo aromático que se puede apreciar claramente, cercana a 1430cm^{-1} y en 1600cm^{-1} (vibración C=C); también se pueden señalar bandas de fosfina entre $910\text{-}665\text{cm}^{-1}$ (debidas a patrones de sustitución de anillo). Una banda débil presente en 2780cm^{-1} indica la presencia de un metileno unido a un átomo de fósforo. Como reflejo de la vibración de estiramiento C-N, son apreciables bandas entre $1250\text{-}1020\text{cm}^{-1}$, asimismo, la vibración de estiramiento N-H de una amina secundaria se observa como una señal débil por encima de 3100cm^{-1} ³².

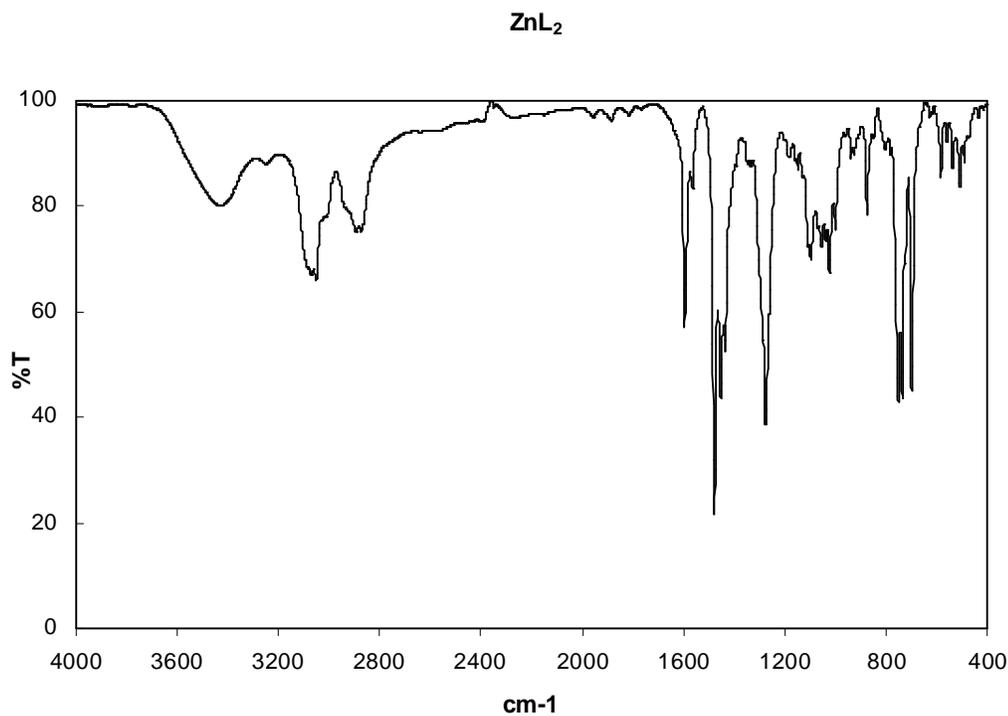


Figura 5.1.1 Espectro de infrarrojo de ZnL_2

5.1.2 Espectrometría de Masas

El complejo fue analizado también a través de espectrometría de masas, utilizando la técnica de FAB (bombardeo con átomos rápidos). Con esta técnica se ioniza la muestra por bombardeo con átomos de xenón o argón de elevada energía. Tanto los iones positivos como negativos son expulsados de la matriz -de glicerol o alcohol 3-nitrobencílico- por un proceso de desorción³³. En el desarrollo de este trabajo se ha encontrado en este tipo de análisis la aparición de oxígeno en fragmentos donde no se espera su presencia. Este hecho no debe interpretarse como una oxidación previa de la muestra, sino como un hecho posterior al experimento, debido a las condiciones drásticas a las que se somete la muestra en el desarrollo de la prueba de FAB; para complementar esta aseveración, se puede argumentar que no se observa la unión P=O (se apreciaría una señal cerca de 40 ppm) en el espectro de RMN ³¹P del compuesto de coordinación de zinc (figura 5.1.4.2).

La masa molar calculada de ZnL₂ es de 734 g/mol. Se pueden observar en el espectro varios fragmentos representativos, destacando entre ellos el de 398 unidades de masa, que corresponde a [ML]⁺, el pico base, con 154 unidades de masa se trata de la matriz líquida de alcohol 3-nitrobencílico utilizada para el método de FAB más un protón: [C₇H₈NO₃]⁺. La señal en 136 unidades se refiere de la pérdida del grupo hidroxilo del alcohol nitrobencílico.

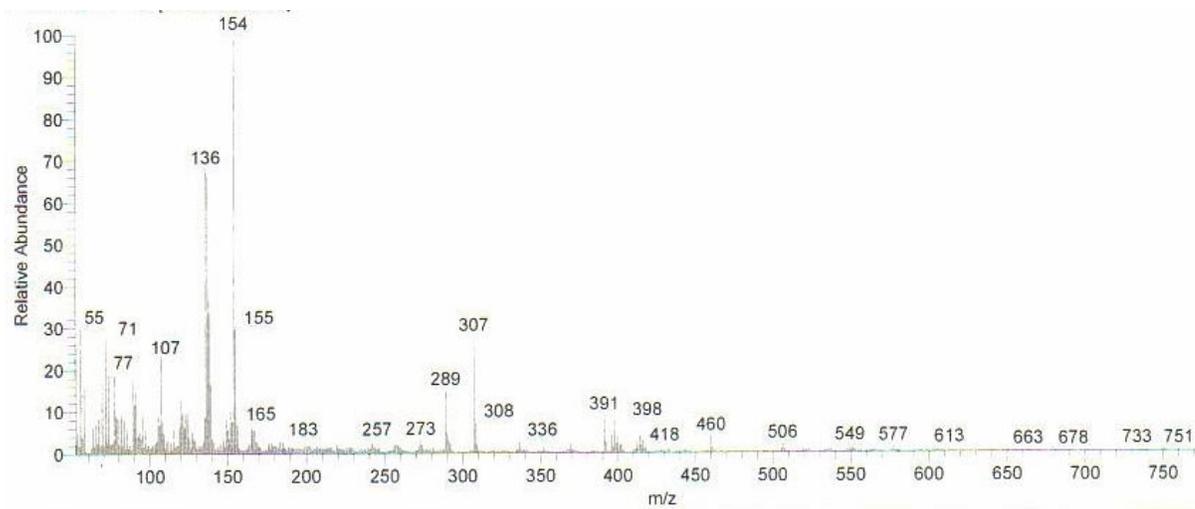


Figura 5.1.2.1 Espectro de masas para L_2Zn

5.1.3 Análisis elemental:

Otra técnica utilizada como complemento en la caracterización del complejo ZnL_2 es el análisis elemental. Las cifras obtenidas del análisis experimental concuerdan con los valores teóricos esperados para los porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno en el compuesto. De la similitud en las cifras también se desprende que la técnica empleada para purificar el complejo, por evaporación lenta de metanol, fue adecuada.

MM= 734 g/mol, Fórmula condensada: $[C_{42}H_{42}N_2O_2P_2Zn]$

Elemento	% Calculado	% Experimental	% Error
Nitrógeno	3.82	3.95	3.5
Carbono	68.72	66.60	3.0
Hidrógeno	5.77	5.88	1.96

Tabla 5.1.3 Porcentajes obtenidos en el análisis elemental de L_2Zn

5.1.4 RMN 1H

Debido a la configuración electrónica de d^{10} que posee el zinc, el complejo es diamagnético y factible de ser analizado mediante resonancia magnética nuclear.

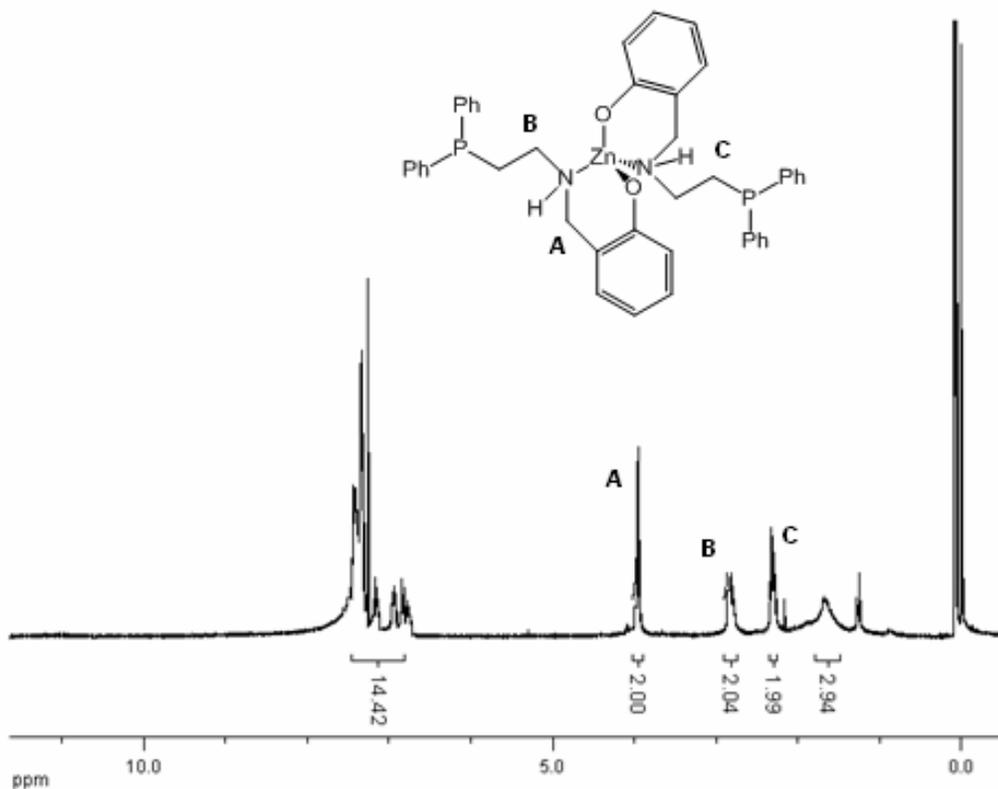


Figura 5.1.4.1 Espectro de RMN ¹H para ZnL₂

Las señales que se pueden asignar son: las fosfinas en 7.2 y 7.4 ppm, así como los hidrógenos del fenilo. La integración de dicha zona es para 14 hidrógenos. El singulete en 3.9 ppm (**A**) corresponde al metileno unido al anillo y al átomo de nitrógeno, integra para dos hidrógenos. La señal en 2.1 ppm (**C**) corresponde al metileno unido a fósforo, la integración es congruente con los dos hidrógenos que se esperan para ella, y la señal de los hidrógenos del metileno unido al átomo de nitrógeno aparece en 2.8 ppm (**B**). Las otras dos señales restantes, que aparecen en 1.5 y 1.8 ppm aproximadamente, se deben a la presencia de acetatos en la muestra, como impurezas.

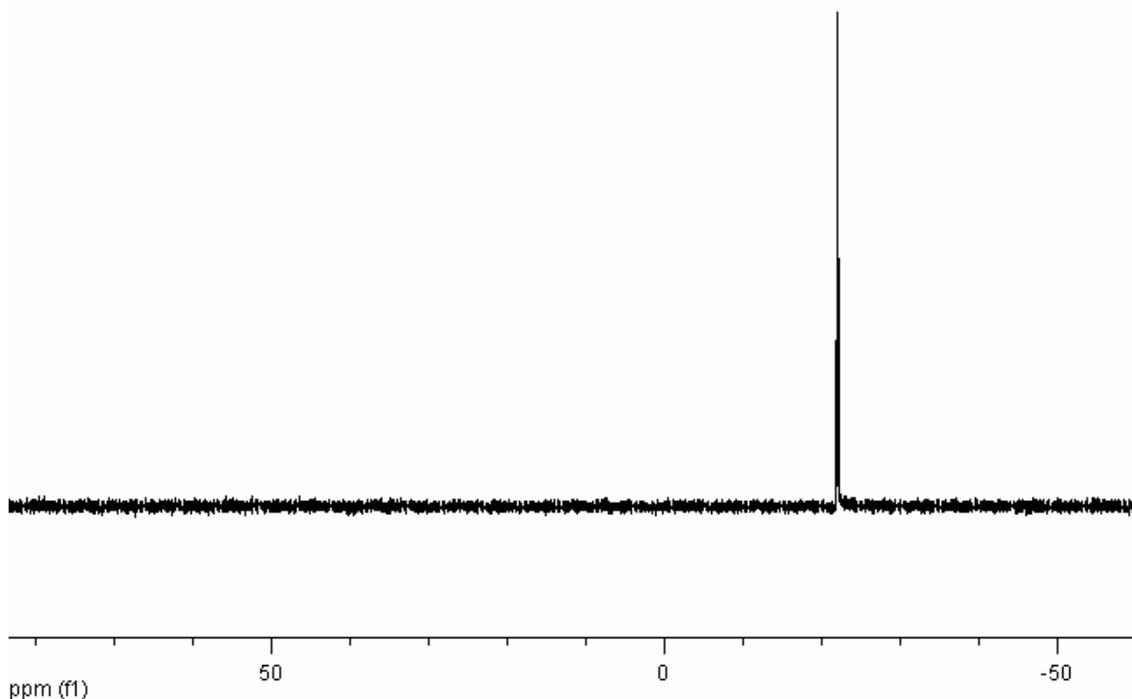


Figura 5.1.4.2 Espectro de RMN ^{31}P para ZnL_2

En el espectro se observa que la señal para el fósforo aparece en -20 ppm. Debido a que el fósforo es muy sensible al desplazamiento antes y después de coordinarse con un metal, podemos inferir que no está coordinado, al comparar el desplazamiento con el espectro de ^{31}P de la base de Schiff (fig. 4.2.3.4.). Hecha tal consideración, se puede concluir que la geometría del compuesto de coordinación podría ser tetraédrica o cuadrada. La simpleza en el espectro de protón (en cuanto al número de señales observables) ayuda a verificar que no se trata de un compuesto con geometría cuadrada; de ser así, se observaría un número mayor de señales, al presentarse isómeros. El complejo ZnL_2 debe presentar, por lo tanto, una geometría tetraédrica.

5.1.5 Espectroscopía de Ultravioleta

La absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible del espectro depende de la estructura electrónica de la molécula en cuestión. La energía absorbida en la región del ultravioleta produce cambios en la energía electrónica de la molécula, como resultado de los electrones de valencia en la molécula. Tales transiciones consisten en la excitación –al absorber radiación UV- de un electrón de un orbital molecular lleno (usualmente p de no enlace o un orbital π de enlace) al orbital vacío siguiente de mayor energía (un π o σ de antienlace).

Las características principales de una banda de absorción son su posición y su intensidad. Algunas transiciones son menos energéticas que otras y hay un rango en el que pueden ser definidas. Así, transiciones $n \rightarrow \pi$ (bandas R) se caracterizan por absorptividades molares pequeñas, siendo ϵ_{\max} menor a 100. Bandas atribuibles a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (bandas K) se observan en los espectros de moléculas que tienen estructuras π - π conjugadas y se caracterizan por tener absorptividades molares altas, donde ϵ_{\max} es mayor a 10,000³⁴.

Asimismo, se pueden hallar bandas bencenoides (bandas B), como una banda de absorción ancha, ya sea con varios picos o como estructura fina, en la región del ultravioleta cercano entre 230 y 270 nm. La presencia de otros grupos funcionales origina desplazamientos a mayores longitudes de onda. Las bandas etilénicas (bandas E) son características de estructuras aromáticas. Las bandas E del benceno se observan cerca de los 180 y 200 nm. La sustitución auxocrómica (grupo saturado que unido a un cromóforo altera la longitud de onda y la intensidad del máximo de absorción, por ejemplo OH, NH₂, Cl).

Compuestos saturados que contienen heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, azufre o halógenos poseen electrones de no enlace (electrones n o p). La transición $n \rightarrow \sigma^*$ no es muy energética y no se observa en el ultravioleta cercano.

En todos los casos se utilizó metanol para disolver los compuestos de coordinación. Para disolver algunos de ellos fue necesario hacer una mezcla metanol-cloroformo.

Los alcoholes absorben a longitudes de onda cercanas a los 200 nm y dado que presentan una ventana espectral amplia son una buena opción para ser utilizados.

En la figura 5.1.5.1 se presenta el espectro de UV para ZnL_2 a distintas concentraciones.

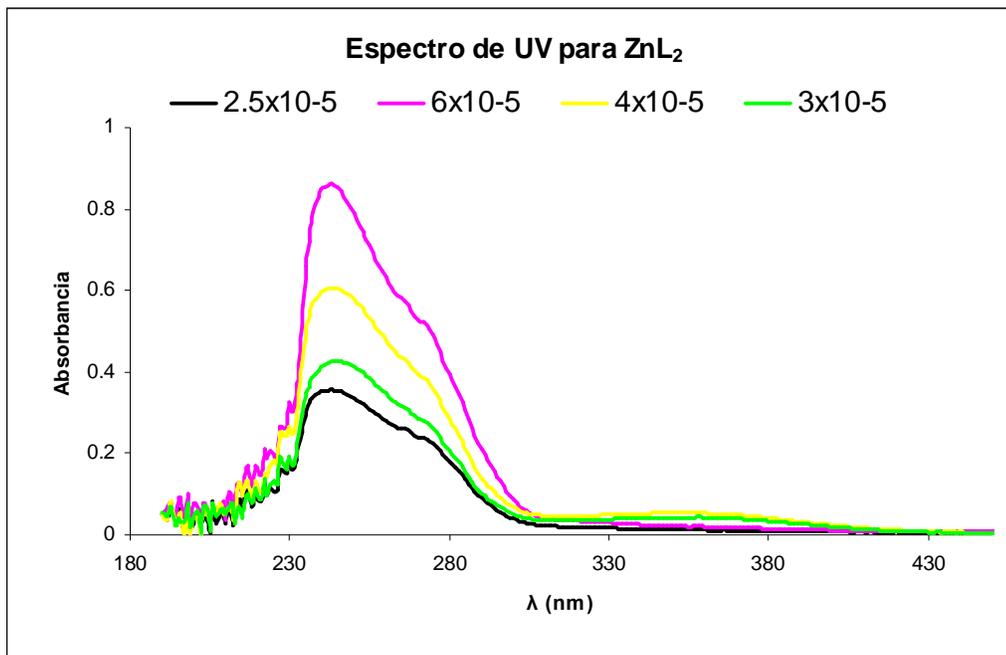


Figura 5.1.5.1 Espectro de UV correspondiente a ZnL_2 a distintas concentraciones.

Se trabajó con concentraciones del orden de 10^{-5} M de modo que se obtuviesen absorbancias menores a la unidad, validando con ello la aplicación de la ley de Lambert-Beer, con el fin de obtener el coeficiente de absortividad molar para el complejo. De las curvas se tomó la longitud de onda máxima (correspondiente a 244nm) y la absorbancia correspondiente a dicho punto, para cada una de las concentraciones. Se graficó la absorbancia contra la concentración molar, la pendiente representa el coeficiente de absortividad molar (ϵ).

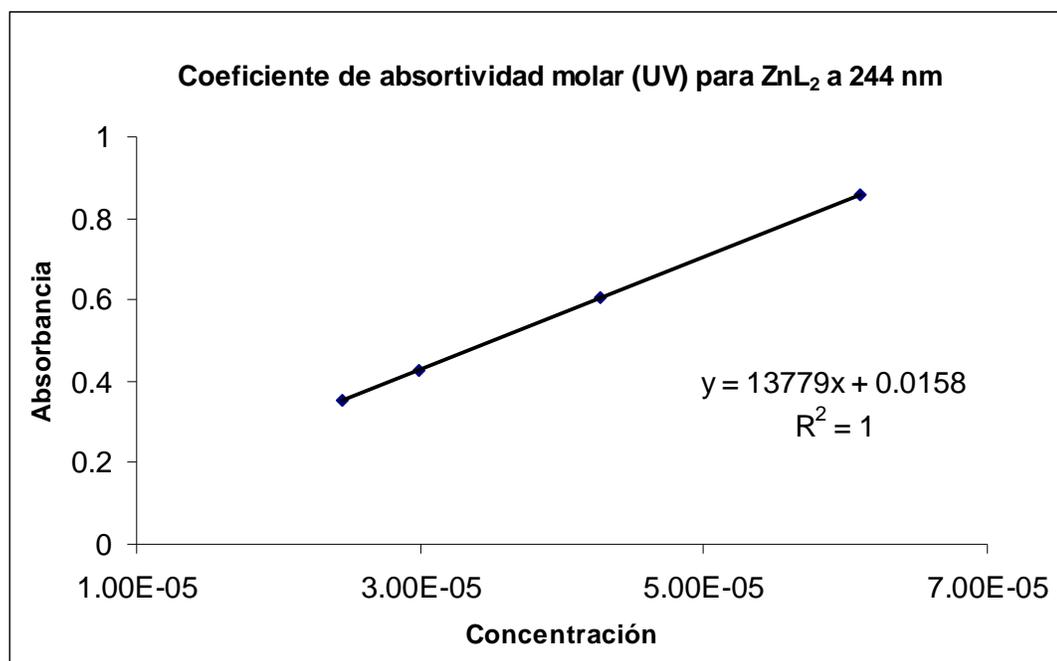


Figura 5.1.5.2 Obtención del coeficiente de absorptividad molar para ZnL₂.

Del valor obtenido, $13779 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, se desprende que la transición que muestra el compuesto es $\pi \rightarrow \pi^*$. El compuesto presenta otro máximo de absorción, en la zona del ultravioleta, en 273 nm, siendo su coeficiente de absorptividad molar de $7670 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. No se analiza el espectro del visible puesto que la disolución de ZnL₂ es incolora.

5.2 Cobalto

Se utilizaron las mismas herramientas de caracterización para analizar el compuesto de coordinación de cobalto; pero se estudiaron dos diferentes lotes: uno del complejo obtenido mediante síntesis directa y otro del compuesto sintetizado por transmetalación.

5.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo

La figura 5.2.1.1 corresponde al espectro de infrarrojo del compuesto de coordinación de cobalto obtenido por síntesis directa. Las bandas se asignan de la misma forma que se hizo para el compuesto de zinc: bandas entre 1600 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} para aromáticos (vibración fuerte arilo-H), las saturaciones de molécula se aprecian por debajo de 3000 cm^{-1} (vibración C-H); también se presentan señales de

amina observables en 3300 cm^{-1} (w) y bandas características de fosfina entre $750\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ debidas a patrones de sustitución del anillo aromático.

La señal intensa cercana a 1600 cm^{-1} se genera por la vibración de estiramiento de $\text{C}=\text{O}$; puede observarse también una banda intensa en 1250 cm^{-1} que se trata de la vibración de estiramiento del enlace $\text{C}-\text{O}$, así como la banda de 3300 cm^{-1} debida a la vibración de estiramiento $\text{O}-\text{H}$. Estas señales denotan la presencia de acetatos en la muestra, hecho que puede deberse a dos razones: al utilizar como agente precipitante trietilamina, precipitan indiscriminadamente varias impurezas que podrían incluir acetatos, aunque también puede ocurrir que algún grupo acetato sea parte de la esfera de coordinación del complejo.

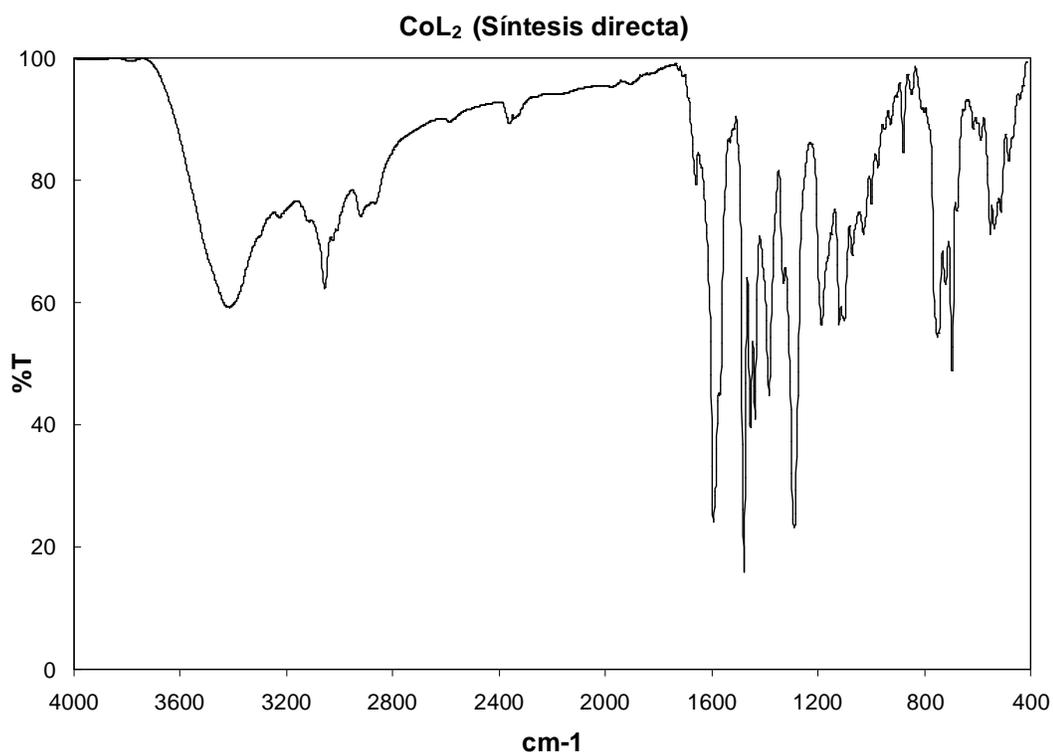


Figura 5.2.1.1 Espectro de infrarrojo de CoL_2 obtenido por la ruta de síntesis directa

La figura 5.2.1.2 se trata del espectro obtenido mediante transmetalación. Las bandas observadas son muy similares al espectro anterior y se asignan de la misma manera. Puede también señalarse que son un poco más definidas las bandas en el espectro obtenido por síntesis directa.

En el espectro se aprecia la presencia de acetatos, mismos que podrían corresponder a la presencia de acetato de zinc que quedó sin reaccionar, aunque también podría tratarse de la presencia de grupos acetato coordinados al metal.

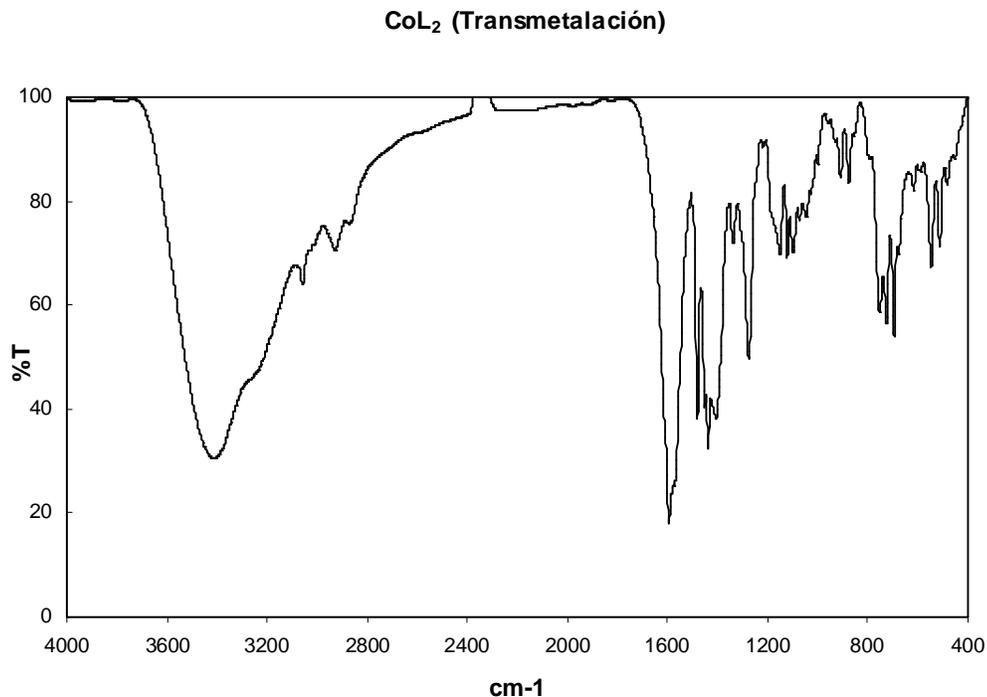


Figura 5.2.1.2 Espectro de infrarrojo de CoL₂ por transmetalación

5.2.2 Espectroscopía de masas

Asimismo se analizan los espectros de masas por ambas rutas sintéticas. La figura 5.2.2.1 está relacionada con la ruta de síntesis directa y la figura 5.2.2.2 se trata de la ruta por transmetalación.

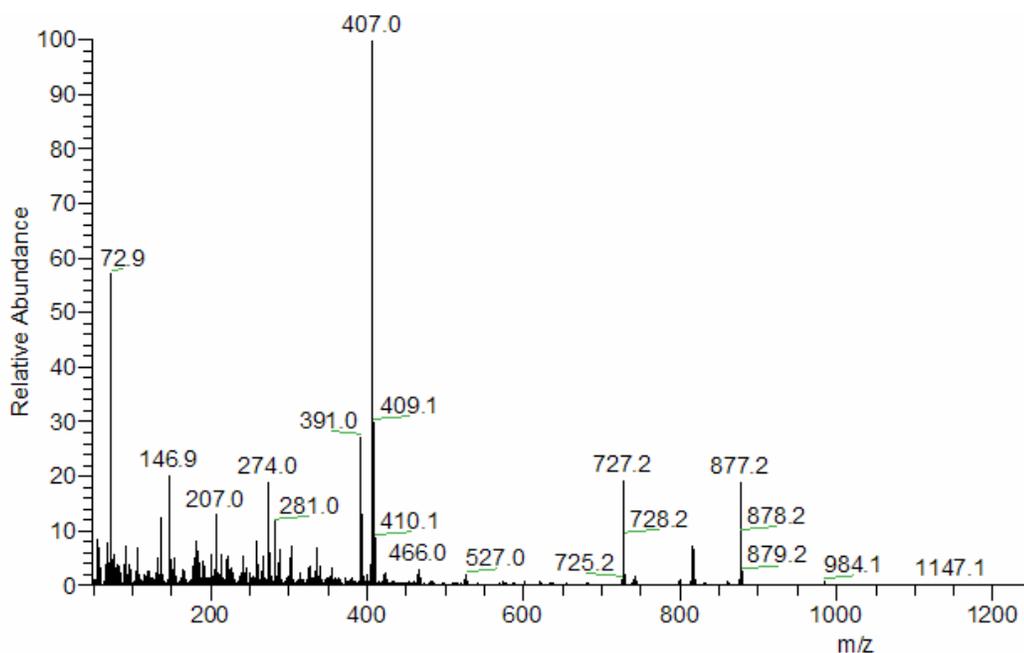


Figura 5.2.2.1 Espectro de masas de CoL_2 (síntesis directa)

Los dos espectros muestran una similitud muy estrecha y el mismo análisis se aplica para ambos. El pico de 407 m/z es $[\text{ML} + \text{O}]^+$ y corresponde por su abundancia al pico base, también puede observarse la presencia del ión $[\text{ML}_2]^+$, de 727 m/z, que correspondería al ión molecular, de tratarse del compuesto de coordinación CoL_2 . Otra señal que se puede analizar es la del pico de 877 unidades de masa, que parece corresponder al fragmento $[\text{M}_3\text{L} + 2\text{O}]^+$.

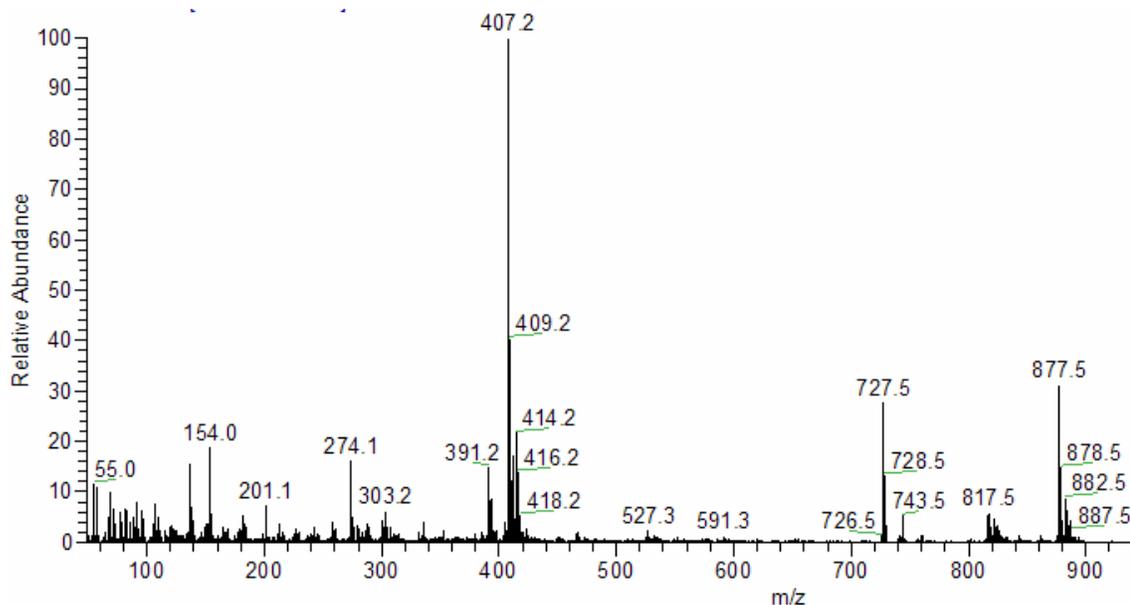


Figura 5.2.2.2 Espectro de masas de CoL_2 (transmetalación)

5.2.3 Análisis elemental:

El compuesto de cobalto tiene la fórmula $C_{42}H_{42}N_2O_2P_2Co$, $MM=727g/mol$, el análisis para dicha composición se observa en la tabla 5.2.3.1. Debe resaltarse que con ayuda de la técnica de infrarrojo se detectaron acetatos en ambos lotes y por ello fueron considerados para el cálculo del porcentaje teórico, en la tabla 5.2.3.2, considerando la fórmula mínima $CoL(AcO)$, $MM=786 g/mol$. (tabla 5.2.3.2)

Elemento	% Calculado	% Síntesis directa	%Transmetalación	%Error (SD)	% Error (TM)
Nitrógeno	3.84	3.31	3.30	13.8	14.06
Carbono	69.32	63.51	61.21	8.38	11.26
Hidrógeno	5.81	5.59	5.31	3.78	8.6

Tabla 5.2.3.1 Proporción de N, C, H en las muestras del complejo CoL_2 , $MM= 727 g/mol$; es de importancia mencionar que en todos los casos el porcentaje de error tiende a ser menor para los complejos sintetizados mediante la ruta de síntesis directa. El porcentaje de error, sin embargo, es muy alto.

Elemento	% Calculado	% Síntesis directa	%Transmetalación	%Error (SD)	% Error (TM)
Nitrógeno	3.09	3.31	3.30	7.11	6.79
Carbono	61.06	63.51	61.21	4.01	0.73
Hidrógeno	5.34	5.59	5.31	4.68	0.56

Tabla 5.2.3.2 Proporción de N, C, H en las muestras del complejo $CoL(AcO)$, $MM=452 g/mol$; los porcentajes de error por ambas rutas se minimizan considerablemente.

5.2.4 Susceptibilidad Magnética

Muchos compuestos de coordinación tienen orbitales d o f parcialmente llenos, presentando en ocasiones uno o más electrones desapareados. Los espines de estos electrones dan origen a momentos magnéticos permanentes que tienden a

alinearse con un campo aplicado. Las propiedades magnéticas de los metales de transición sirven como apoyo para determinar los estados de oxidación y la configuración electrónica que presentan en determinado momento.

El fundamento de la técnica para hallar la susceptibilidad magnética y la deducción de las fórmulas se detalla en el anexo 1.

El momento magnético es calculado a partir de la susceptibilidad magnética. Para llevar a cabo tal medición, se utilizó la balanza de Evans. Dicha balanza mide el cambio de corriente necesaria para que un conjunto de magnetos permanentemente suspendidos se conserven balanceados después de que sus campos magnéticos interactúan con la muestra.

En el método de Evans, son necesarios los siguientes datos: el peso del tubo vacío así como con muestra para determinar la masa (m), la lectura digital en la balanza con el tubo vacío (R_0) y del tubo con muestra (R), la altura de la muestra en el tubo (l) y la constante de la balanza utilizada.

Para el compuesto **L₂Co** se tomaron los siguientes datos;

$T = 23\text{ }^\circ\text{C}$, $m = 0.049\text{ g}$, $l = 1.6\text{ cm}$, $C = 1.0060$, $R_0 = -035$, $R = 372$

La expresión para encontrar la susceptibilidad magnética por gramo se muestra a continuación. El resultado se expresa comúnmente en unidades electromagnéticas (emu) por gramo.

$$\chi_g = \frac{Cl(R - R_0)}{10^9 m} = \frac{1.0060(1.6)(407)}{10^9(0.049\text{ g})} = 1.33 \times 10^{-5} \text{ emu / g}$$

Se expresa en unidades electromagnéticas (emu) por gramo. La unidad emu no es una unidad del Sistema Internacional pero es la más utilizada para susceptibilidad magnética, la equivalencia es $1 \text{ emu} = 1 \text{ cm}^3$.

Posteriormente se obtiene la susceptibilidad magnética molar (en emu mol^{-1}) al multiplicar por la masa molar del complejo de cobalto (en g/mol).

$$\chi_m = \chi_g(MM) = (1.33 \times 10^{-5})(727.67) = 9.73 \times 10^{-3} \text{ emu / mol}$$

La susceptibilidad magnética corregida se obtiene de la diferencia entre la susceptibilidad magnética molar y las contribuciones diamagnéticas de la especie en cuestión (χ_D).

A partir de tablas cuyas unidades son del orden de $10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$, se obtienen los valores necesarios para el cálculo de la contribución diamagnética, mediante las constantes de Pascal³⁵. El diamagnetismo de una molécula puede ser determinado de forma aditiva, usando los valores de susceptibilidad diamagnética para cada átomo en la molécula, ya que el diamagnetismo es una propiedad de todos los átomos. Mientras el paramagnetismo surge de la presencia de electrones no apareados; todos los electrones, apareados o no apareados, causan diamagnetismo.

Cálculo de las contribuciones diamagnéticas para CoL_2

$$\chi_D(\text{CoL}_2) = \chi_D(\text{Co}^{2+}) + 36 \chi_D(\text{Anillo}) + 2 \chi_D(\text{P}) + 2 \chi_D(\text{N}) + 2 \chi_D(\text{O}) + 6 \chi_D(\text{C}) + 42 \chi_D(\text{H}) + 6 \lambda(\text{Benceno})$$

$$\chi_D(\text{CoL}_2) = (-12) + 36(-6.24) + 2(-26.3) + 2(-5.57) + 2(-4.6) + 6(-6) + 42(-2.93) + 6(-1.4)$$

$$\chi_D(\text{CoL}_2) = -477.04 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$$

La susceptibilidad magnética corregida queda entonces:

$$\chi_{\text{corregida}} = \chi_m - \chi_d = 9.73 \times 10^{-3} - (-0.477 \times 10^{-3}) = 1.02 \times 10^{-2} \text{ emu / mol}$$

Para el momento magnético efectivo (μ):

$$\mu = 2.84(\chi_{\text{corregida}} T)^{1/2} = 2.84((1.02 \times 10^{-2})(296 K))^{1/2} = 4.93 \mu_B$$

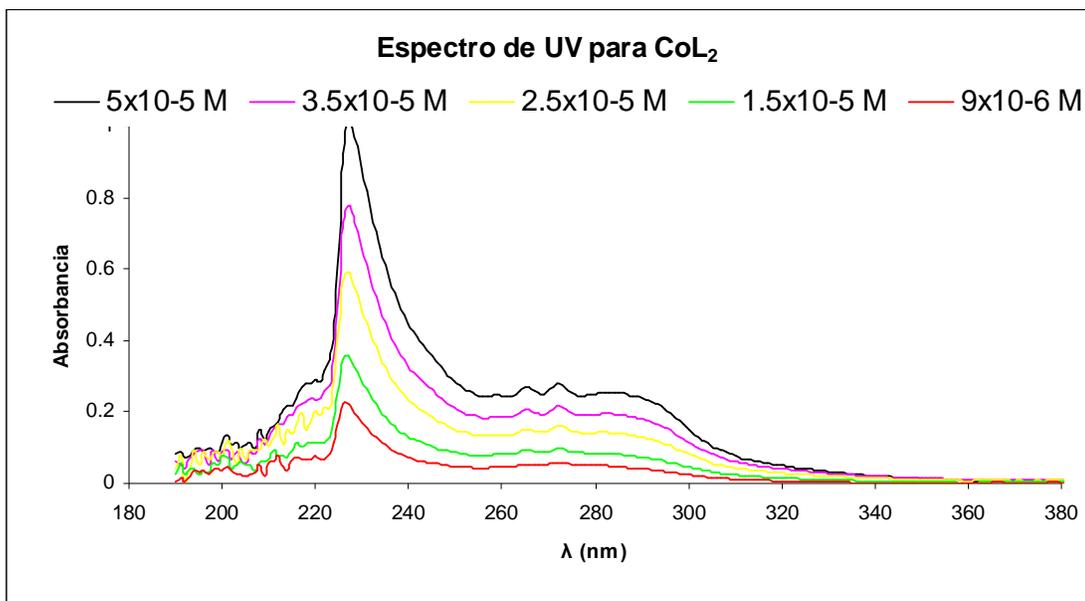
El valor está dentro del intervalo reportado³⁶ para Co^{2+} , presentando una configuración d^7 y con tres electrones desapareados. El intervalo de μ (exp) está entre $4.3 - 5.2 \mu_B$, frente a un valor de μ calculado de $3.88 \mu_B$. De este hecho puede inferirse que se trata de un compuesto de coordinación de Co^{2+} de alto espín.

5.2.5 Espectroscopía UV-Vis

El compuesto de Co obtenido por síntesis directa fue analizado también mediante espectroscopía de UV-Vis. Al ser más intensas las bandas en el ultravioleta se trabajó con concentraciones del orden de 10^{-5} M, menores que aquéllas utilizadas al analizar la zona del visible, del orden de 10^{-3} M.

Para el análisis de ultravioleta se prepararon disoluciones cuya concentración osciló entre 5×10^{-5} M y 9×10^{-6} M. Para el estudio de espectroscopía del visible se utilizaron concentraciones del orden de 1×10^{-3} M hasta 5×10^{-3} M.

En la zona del ultravioleta se encontraron dos máximos, a las longitudes de onda de 227 y 283 nm. Las absortividades molares encontradas para cada uno de esos puntos fueron de 21125 y $4529 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ respectivamente. Para la zona de visible se encontró un máximo en $\lambda = 427$ nm, el coeficiente de absortividad molar para dicho punto es de $163 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.



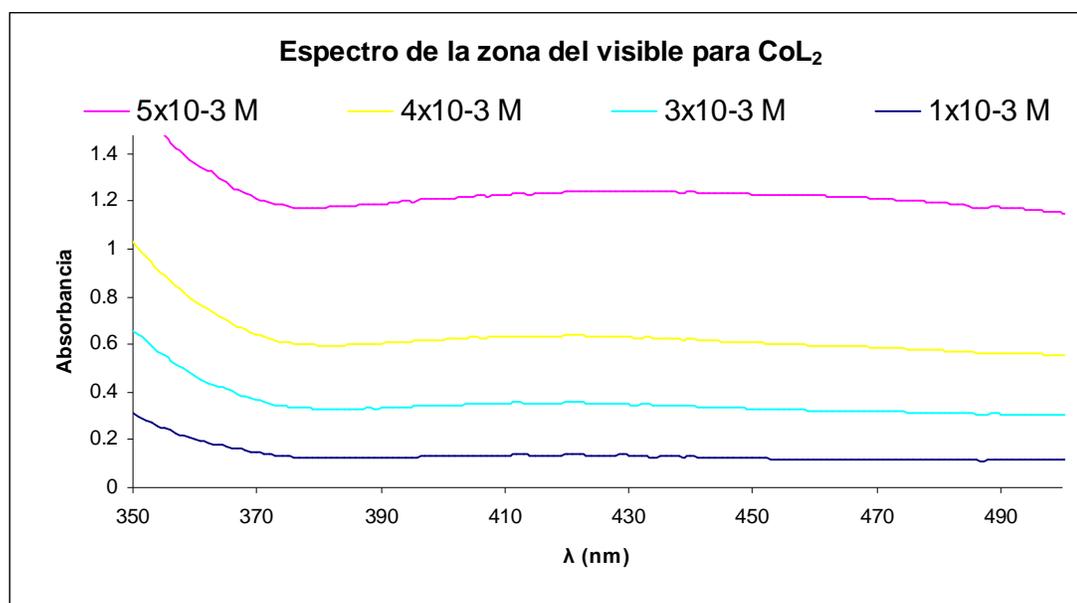


Figura 5.2.5.1 Espectros de UV-Vis para el compuesto de coordinación de cobalto.

Las dificultades en la purificación y en la obtención de monocristales propician que haya insuficiencia de datos para proponer la geometría adoptada por el compuesto de coordinación. Sin embargo, los resultados del ensayo de susceptibilidad magnética indican que se trata de un compuesto con tres electrones desapareados, con lo que podemos saber que se trata de Co (II), que podría presentar una geometría octaédrica de alto espín o tetraédrica. La diferencia entre los porcentajes de error - obtenidos del tratamiento de datos del análisis elemental - para las especies CoL_2 y $\text{CoL}(\text{AcO})$ es enorme, siendo ésta última la que posee el menor error. Tomando este hecho en cuenta, se puede proponer una estructura dimérica para el complejo, de fórmula $\{[\text{CoL}(\text{AcO})]_2\}$, hecho apoyado por la evidencia de fragmentos de proporción 2:1 en los espectros de masas (tal es el caso de la especie $[\text{ML}_2]^+$ por ejemplo) y por el patrón que se repite para otros compuestos de coordinación (Cu y Ni), como se verá en las secciones 5.3 y 5.4.

5.3 Cobre

5.3.1 Infrarrojo

Tanto el espectro de CuL_2 obtenido por síntesis directa (fig. 5.3.1.1), como el sintetizado por transmetalación (fig. 5.3.1.2), muestran bandas muy semejantes. En

ambos hay presencia de acetatos (banda intensa cercana a 1600 cm^{-1} , debida a la vibración C=O y C-O en 1250 cm^{-1}), también pueden identificarse vibraciones características de aromáticos (vibraciones C-H, por encima de 3000 cm^{-1} y C=C entre 1600 y 1450 cm^{-1}), así como de amina secundaria, por la vibración de estiramiento N-H (banda entre $3300\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$).

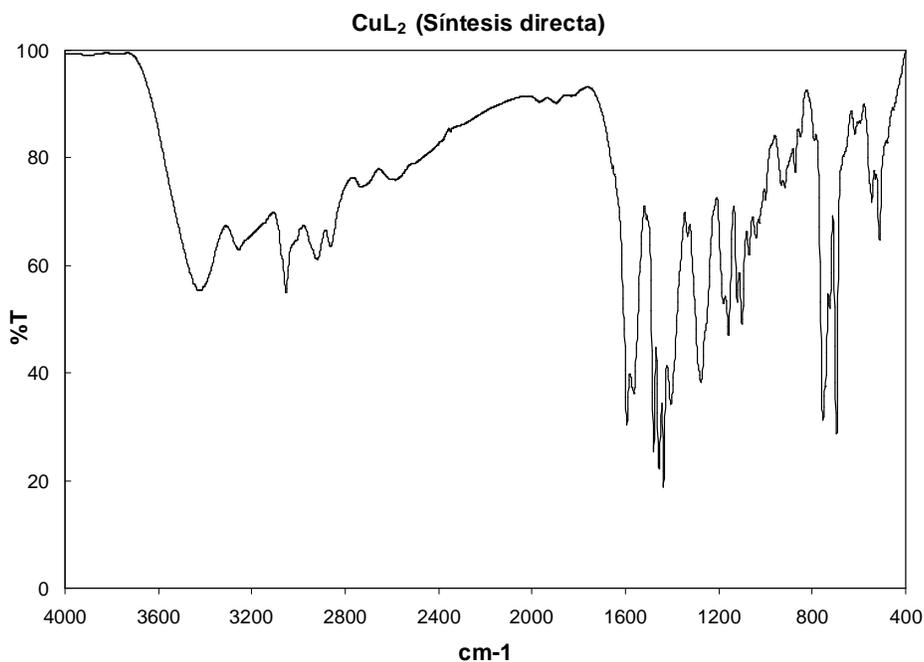


Figura 5.3.1.1 Espectro de infrarrojo de CuL_2 , mediante síntesis directa.

Se pueden encontrar bandas muy semejantes en ambos espectros, pudiendo ser interpretadas de la misma manera. Sin embargo, las señales son más nítidas en el espectro derivado de la síntesis directa. Hay un número mayor de impurezas en el de transmetalación.

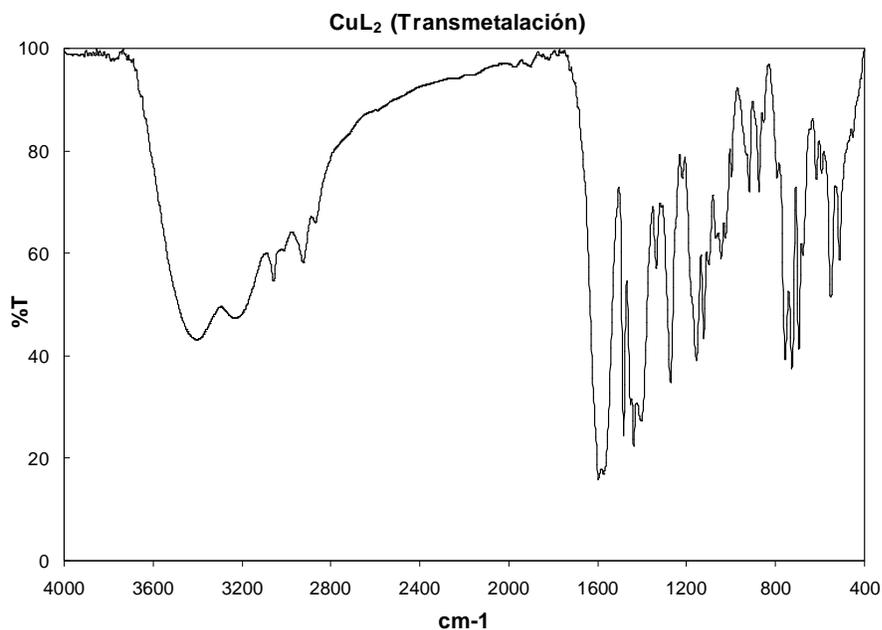


Figura 5.3.1.2 Espectro de infrarrojo de CuL₂, mediante transmetalación.

5.3.2 Espectroscopía de masas

La figura 5.3.2.1 corresponde al espectro de masas para el complejo de cobre. Se puede identificar el fragmento de 810 unidades, que se refiere a la especie $[M_2L_2 + O]^+$ después de la pérdida de un protón; otro pico importante es el de 397 unidades de masa, que corresponde a la especie $[CuL]^+$.

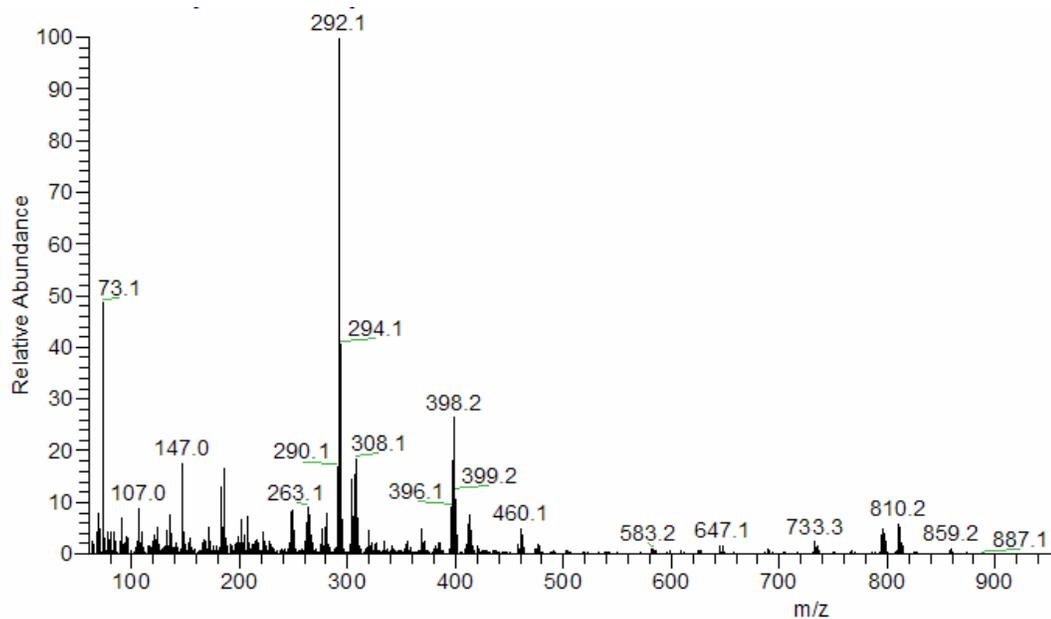


Figura 5.3.2.1 Espectro de masas de CuL₂ (por síntesis directa).

Hay algunas variantes entre el espectro obtenido por transmetalación (fig. 5.3.2.2) y el de síntesis directa; a pesar de ello varias señales pueden ser analizadas. Los fragmentos más representativos son: el de 412 unidades de masa, que corresponde a la especie $[ML + O]^+$ después de la pérdida de un protón y el pico de 827, que incluye a la especie $[M_2L_2 + 2O]^+$. El fragmento de 476 unidades de masa se debe a la especie $[M_2L + O]^+$.

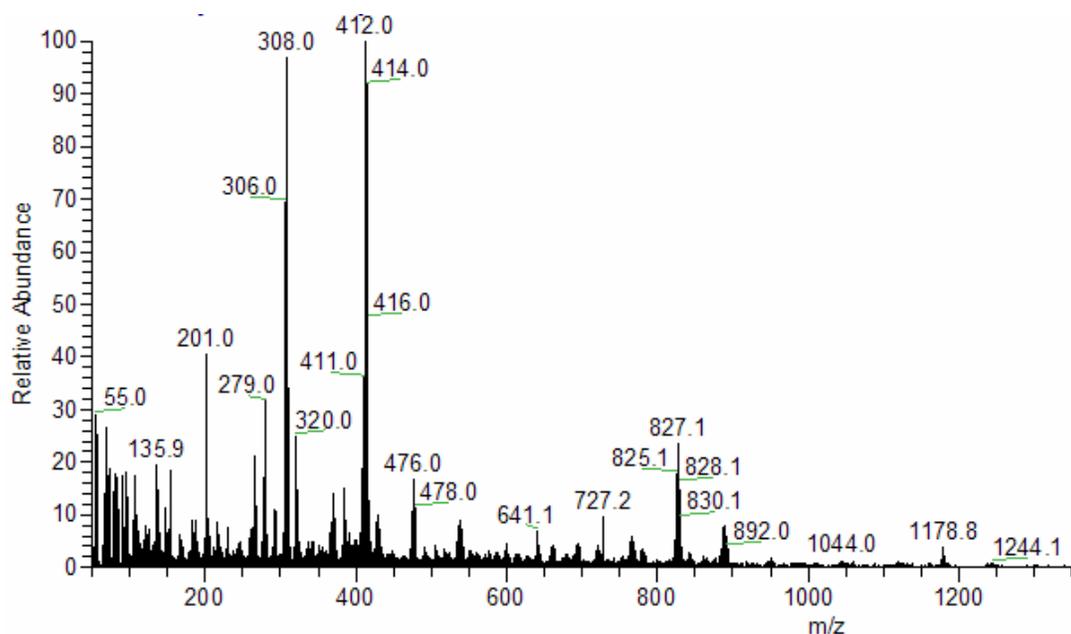


Figura 5.3.2.2 Espectro de masas para CuL₂ (por transmetalación)

5.3.3 Análisis elemental

El compuesto de coordinación de cobre con fórmula CuL_2 tiene una masa molar de 732 g/mol. De la misma forma que se trabajó con el compuesto de cobalto, se añadirá a la fórmula un grupo acetato de modo que exista congruencia con lo visto en los espectros de infrarrojo. La fórmula condensada del compuesto de coordinación, con esta modificación, es $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Cu}$, $\text{MM}=791$ g/mol.

Elemento	% Calculado	% Síntesis directa	%Transmetalación	%Error (SD)	% Error (TM)
Nitrógeno	3.54	3.1	2.92	12.4	17.51
Carbono	66.78	65.61	59.34	1.75	11.5
Hidrógeno	5.7	4.9	4.83	8.7	10.1

Tabla 5.3.3.1 Datos de análisis elemental para el compuesto de coordinación de cobre, de fórmula condensada CuL_2

En esta tabla se observa la enorme diferencia entre los porcentajes de error obtenidos entre una y otra ruta de síntesis, favoreciendo a la síntesis directa como mejor opción para obtener el compuesto.

Sin embargo, aún para los valores de síntesis directa hay una gran diferencia con respecto al valor calculado, por lo que existe la posibilidad de la presencia de un dímero, de fórmula $\{[\text{CuL}(\text{AcO})]_2\}$. Para dicha fórmula, el análisis elemental ajustaría mejor, dando los siguientes porcentajes. La fórmula condensada del compuesto de coordinación, considerada esta modificación es $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{PCu}$, $\text{MM}=456$ g/mol.

Elemento	% Calculado	% Síntesis directa	%Transmetalación	%Error (SD)	% Error (TM)
Nitrógeno	3.06	3.1	2.92	1.3	4.57
Carbono	60.45	65.61	59.34	8.5	1.83
Hidrógeno	5.29	4.9	4.83	7.3	8.69

Tabla 5.3.3.2 Datos de análisis elemental para el compuesto de coordinación de cobre, de fórmula condensada CuL(AcO)

5.3.4 Susceptibilidad magnética

Para el compuesto L_2Cu se tomaron los siguientes datos;

$T = 23\text{ }^\circ\text{C}$, $m = 0.168\text{ g}$, $l = 1.5\text{ cm}$, $C = 1.0060$, $R_0 = -0.024$, $R = 142$

Se encontró el valor de la susceptibilidad magnética por gramo:

$$\chi_g = \frac{Cl(R - R_0)}{10^9 m} = \frac{1.0060(1.5)(166)}{10^9(0.168g)} = 1.49 \times 10^{-6} \text{ emu / g}$$

Asimismo, se obtuvo la susceptibilidad magnética molar:

$$\chi_m = \chi_g (MM) = (1.49 \times 10^{-6})(732.28) = 1.09 \times 10^{-3} \text{ emu / mol}$$

La susceptibilidad magnética corregida se obtiene de la diferencia entre la susceptibilidad magnética molar y las contribuciones diamagnéticas de la especie en cuestión (χ_D).

Cálculo de las contribuciones diamagnéticas para CuL_2

$$\chi_D (CuL_2) = \chi_D (Cu^{2+}) + 36 \chi_D (\text{Anillo}) + 2 \chi_D (P) + 2 \chi_D (N) + 2 \chi_D (O) + 6 \chi_D (C) + 42 \chi_D (H) + 6 \lambda (\text{Benceno})$$

$$\chi_D (\text{CuL}_2) = (-11) + 36 (-6.24) + 2 (-26.3) + 2 (-5.57) + 2 (-4.6) + 6 (-6) + 42 (-2.93) + 6(-1.4)$$

$$\chi_D (\text{CuL}_2) = - 476.04 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$$

La susceptibilidad magnética corregida queda entonces:

$$\chi_{\text{corregida}} = \chi_m - \chi_d = 1.09 \times 10^{-3} - (-0.476 \times 10^{-3}) = 1.57 \times 10^{-3} \text{ emu / mol}$$

Para el momento magnético efectivo (μ):

$$\mu = 2.84(\chi_{\text{corregida}} T)^{1/2} = 2.84((1.57 \times 10^{-3})(296 K))^{1/2} = 1.94 \mu_B$$

El valor está dentro del intervalo para un d^9 con un electrón desapareado (1.70-2.20 μ_B).

5.3.5 Espectroscopía de Ultravioleta-Visible

Para el análisis cualitativo UV-Vis del compuesto CuL_2 se prepararon disoluciones del complejo en metanol; las concentraciones empleadas fueron: para el ultravioleta, entre $3.75 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $2.2 \times 10^{-5} \text{ M}$; para el visible se utilizaron concentraciones del orden de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ hasta $5.7 \times 10^{-4} \text{ M}$, obtenidas por diluciones sucesivas a partir de una disolución stock.

Para el compuesto de CuL_2 se hallaron dos máximos en la zona del ultravioleta, a las longitudes de onda de 228 y 273 nm. Después de graficar la absorbancia contra concentración en esos puntos se obtuvieron los coeficientes de absortividad molar de 21757 y 9120 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ respectivamente. El máximo en la zona del visible se ubicó a una $\lambda=634 \text{ nm}$, hallándose posteriormente $\epsilon = 57 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$; valor adecuado para suponer la presencia de un compuesto con geometría octaédrica.

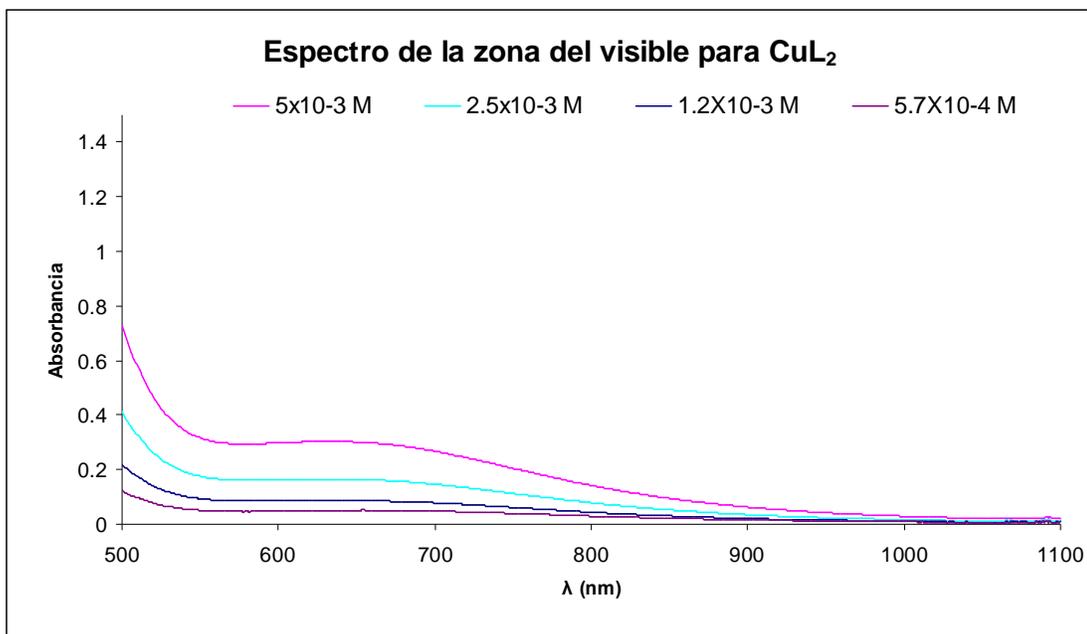
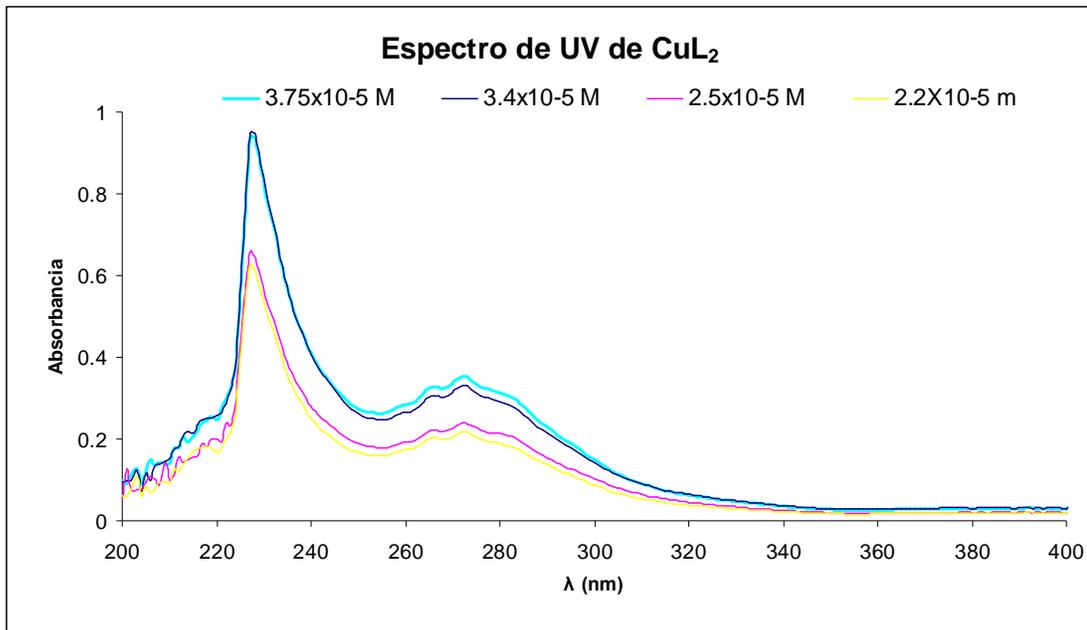


Figura 5.3.5.1 Espectros de UV-Vis para el compuesto de coordinación de cobre.

En cuanto a la estructura del compuesto de coordinación en cuestión, la suposición de la formación de un dímero de fórmula $\{[CuL(AcO)]_2\}$ no resulta descabellada, argumento fortalecido a raíz de la observación de un fenómeno similar para los compuestos de coordinación de cobalto y níquel; éste último presenta una geometría octaédrica distorsionada, presentada con detalle en la sección 5.4.4. Otras

consideraciones de importancia son: el valor del momento magnético (consistente para Cu^{2+}) y que algunos fragmentos derivados del análisis de Espectrometría de Masas tienen una proporción del tipo 2:1 (por ejemplo el caso del fragmento $[\text{M}_2\text{L} + \text{O}]^+$), lo que puede implicar la presencia de dímeros, que al ser sometidos a las condiciones drásticas del bombardeo de átomos, liberan fragmentos con esa relación.

5.4 Níquel

A diferencia de los compuestos de coordinación de zinc, cobalto y cobre, el complejo de níquel fue obtenido a partir de nitrato de níquel, por lo que en las diversas técnicas de caracterización pueden existir algunas diferencias sutiles respecto a los demás complejos.

5.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo

Del espectro de IR del complejo obtenido por síntesis directa (fig. 5.4.1.1), se observa la presencia de la fosfina, por las bandas en 1430cm^{-1} y $910\text{-}665\text{ cm}^{-1}$. Debajo de 3000cm^{-1} se encuentran las instauraciones de la molécula (debido a vibraciones de tensión C-H) y particularmente en 2780 cm^{-1} se observa una banda débil y aguda que responde a la unión fósforo-metileno³⁷. También se observan las bandas de amina en 3300 cm^{-1} (vibración de tensión N-H) y $1250\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$. Las bandas que corresponden a nitratos se pueden hallar en 1600 cm^{-1} (vibración N-O asimétrica) y en 1280cm^{-1} (vibración N-O simétrica).

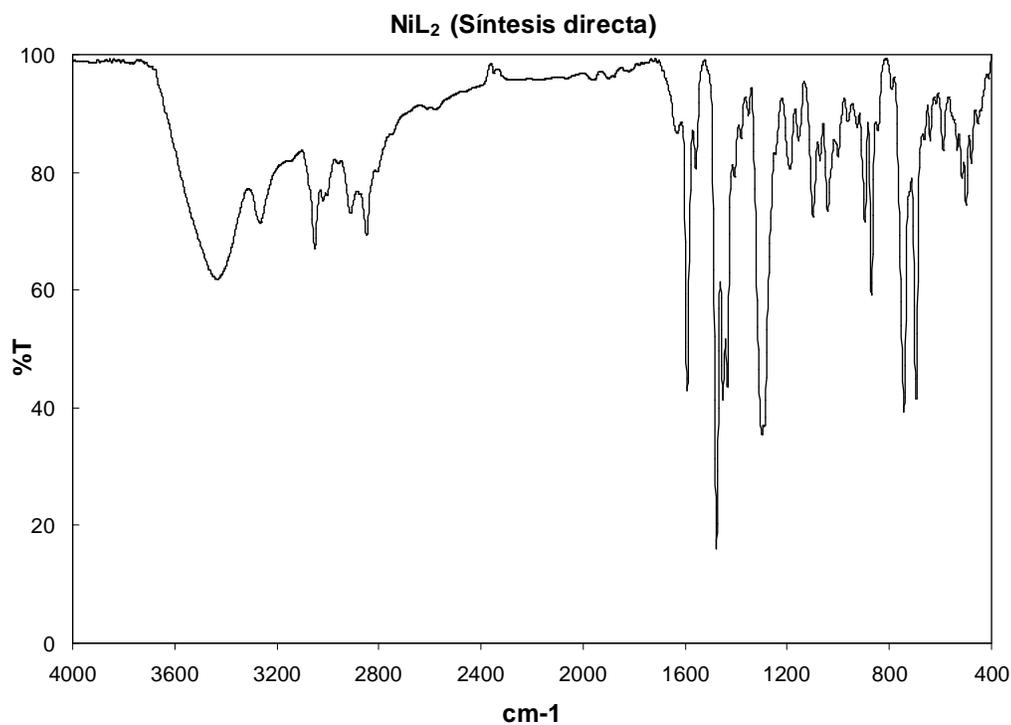


Figura 5.4.1.1 Espectro de IR para NiL₂ (síntesis directa)

La misma interpretación aplica para el espectro de infrarrojo del complejo obtenido por transmetalación (fig. 5.4.1.2) que se muestra a continuación. Sin embargo, la banda de nitratos cercana a 1200 cm⁻¹ es mucho más intensa: el compuesto obtenido por la ruta de transmetalación tiene una cantidad mayor de nitratos; hecho que se explica por la formación de una especie de fórmula M₂L₂ • (NO₃)₂ (análisis en la sección 5.4.4).

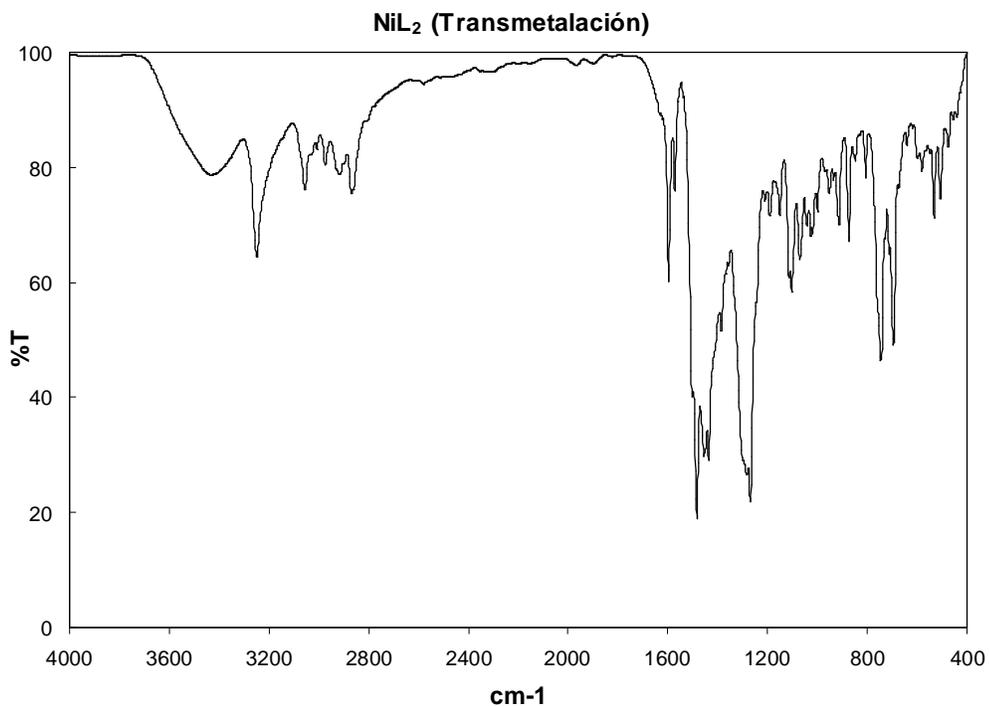


Figura 5.4.1.2 Espectro de IR para NiL₂ derivado de la síntesis por transmetalación

5.4.2 Espectrometría de masas

En el espectro de masas de NiL₂, a partir de síntesis directa (fig. 5.4.2.1) se pueden encontrar fragmentos análogos a los que han aparecido anteriormente en otros espectros, tal es el caso del pico base, de 392 unidades de masa, que se trata del ión [ML]⁺. Es también apreciable el ión molecular, con 727 unidades, y la distribución isotópica esperada corresponde con la experimental. Otro fragmento que podría añadirse al análisis es el de 334.2, correspondiente al fragmento [L]⁺.

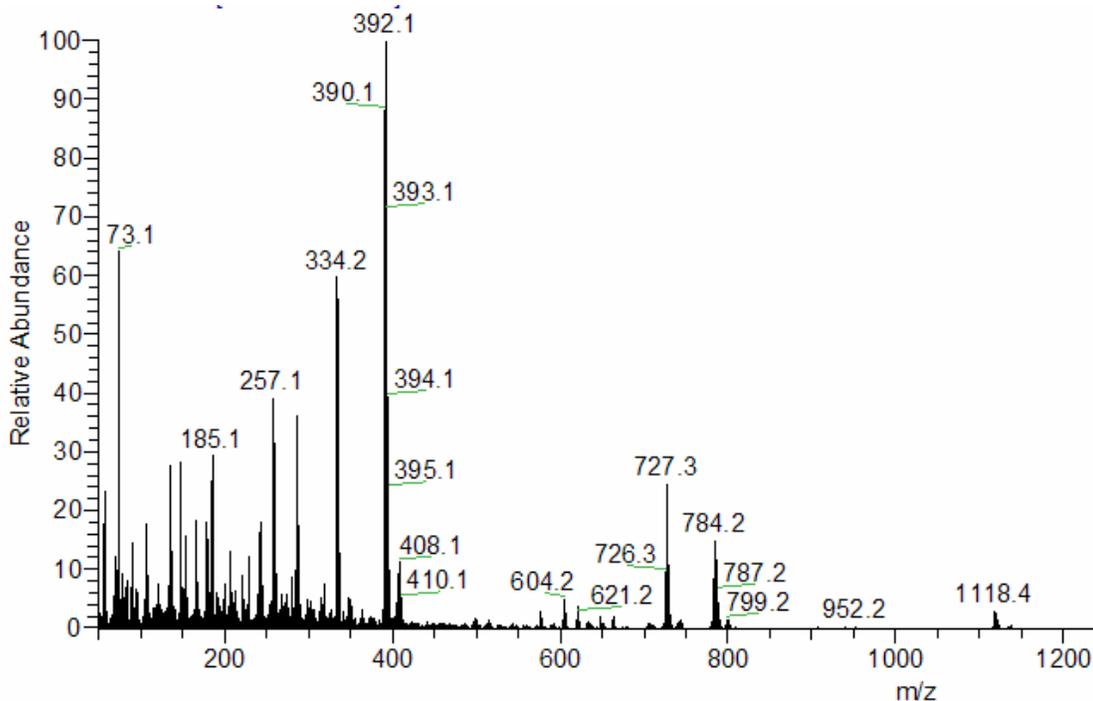


Figura 5.4.2.1 Espectro de masas de NiL₂ (síntesis directa)

Para el caso de NiL₂ generado por transmetalación, varios fragmentos ya analizados de nuevo se presentan: 727 = [ML₂]⁺; 393.1 = [ML]⁺; la señal de 153.9 unidades de masa se asocia a la matriz de alcohol 3-nitrobencílico (MM=153g/mol) y el pico en 846.1 puede deberse a la formación de especies con varios centros metálicos, del tipo [M₃L₂]⁺.

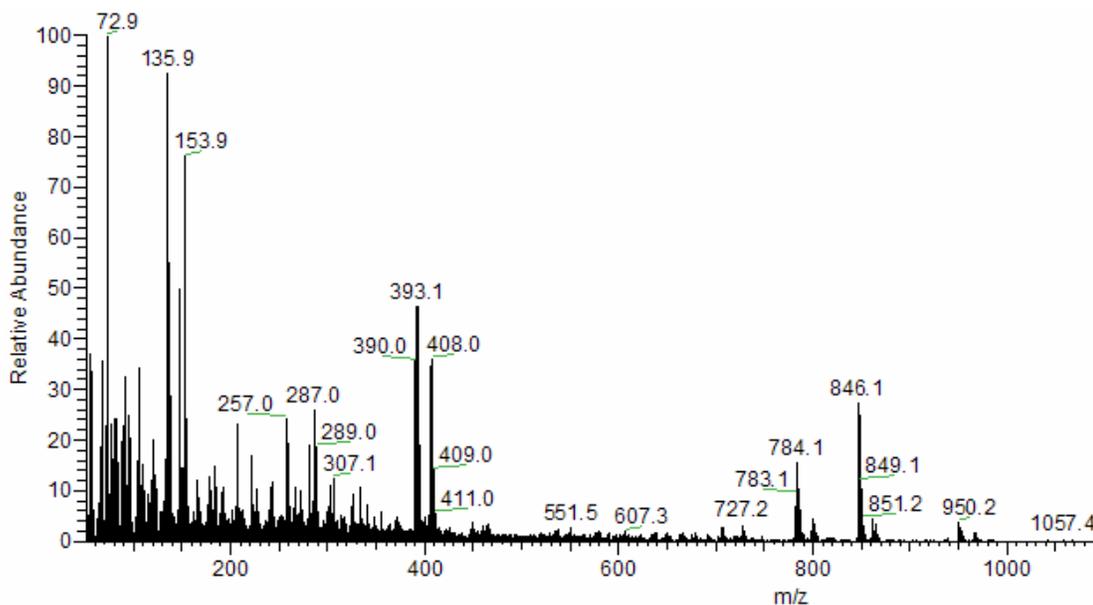


Figura 5.4.2.2 Espectro de masas para NiL₂ por transmetalación

5.4.3 Análisis elemental

Para el análisis se estudia la especie NiL₂. La fórmula queda de la siguiente manera: (C₄₂H₄₂N₂O₂P₂Ni).

Elemento	Calculado	Síntesis directa	Transmetalación	%Error (SD)	% Error (TM)
Nitrógeno	3.85	3.58	5.65	7.01	46.75
Carbono	69.34	67.14	55.21	3.17	20.37
Hidrógeno	5.81	6.21	5.31	6.88	8.6

Tabla 5.4.3.1 Tabla de datos de análisis elemental para el compuesto de coordinación de níquel.

El porcentaje de error para el compuesto obtenido por la ruta de transmetalación es muy grande. Si se utiliza la fórmula {[NiL(NO₃)]₂}, considerando la formación de un dímero, el porcentaje de error se minimiza; obteniéndose los valores de 0.37% para carbono, 14.19% para hidrógeno y 8.13% para oxígeno. Por ello, cabe destacar que el elevado porcentaje de nitrógeno (y la diferencia tan abrupta en los porcentajes de carbono e hidrógeno) en la muestra sintetizada por transmetalación responde a la presencia de nitratos relacionados con la formación de un dímero, como se refleja en los datos de rayos X.

5.4.4 Rayos X

Se llevaron a cabo recristalizaciones de todos los compuestos de coordinación sintetizados; únicamente se obtuvieron cristales del complejo de níquel -sintetizado por transmetalación- adecuados para su análisis por difracción de rayos X. El método de obtención de los cristales fue a partir de difusión de éter en metanol, disolvente en que se encontraba disuelto el compuesto impuro. De la estructura obtenida, se deduce la formación de un dímero. Los centros metálicos de Ni²⁺ se enlazan a los tres átomos donadores del ligante, al oxígeno, nitrógeno y fósforo. Para compensar

la carga positiva presente, cada uno de los metales se enlaza a su vez a un grupo nitrato, generando una especie neutra.

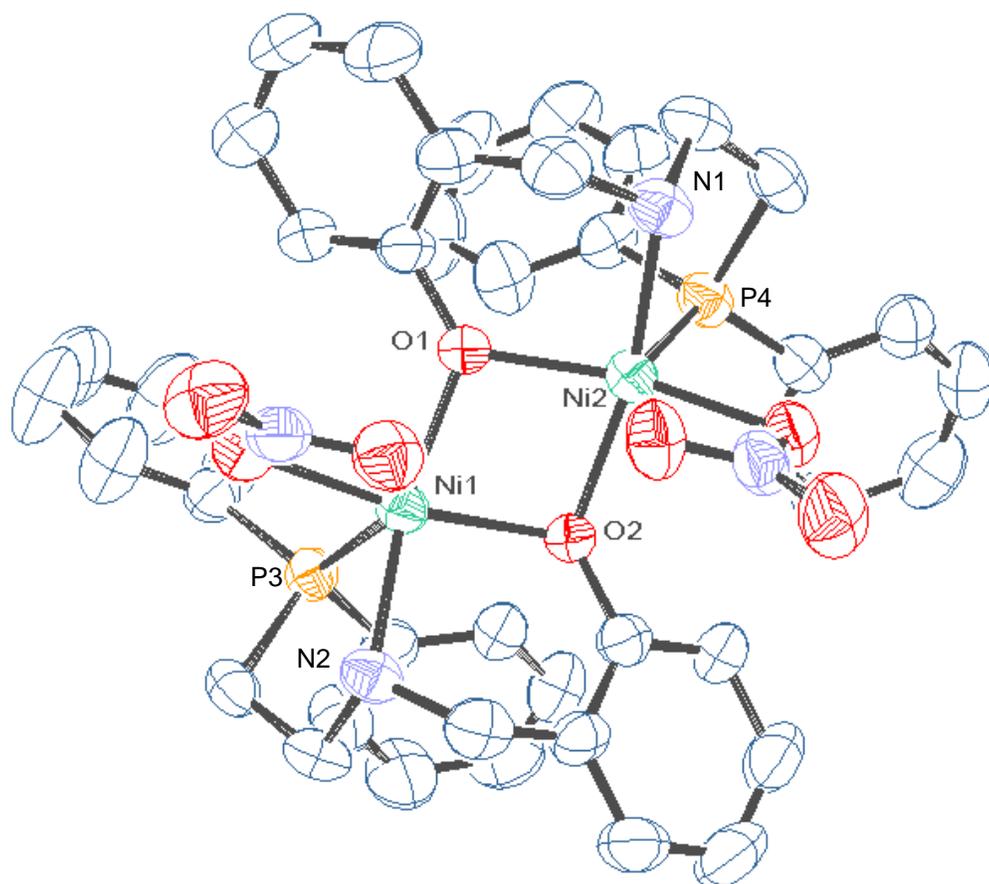


Figura 5.4.4.1 Estructura de rayos X para el compuesto de coordinación de níquel obtenido por transmetalación: $\{[NiL(NO_3)]_2\}$

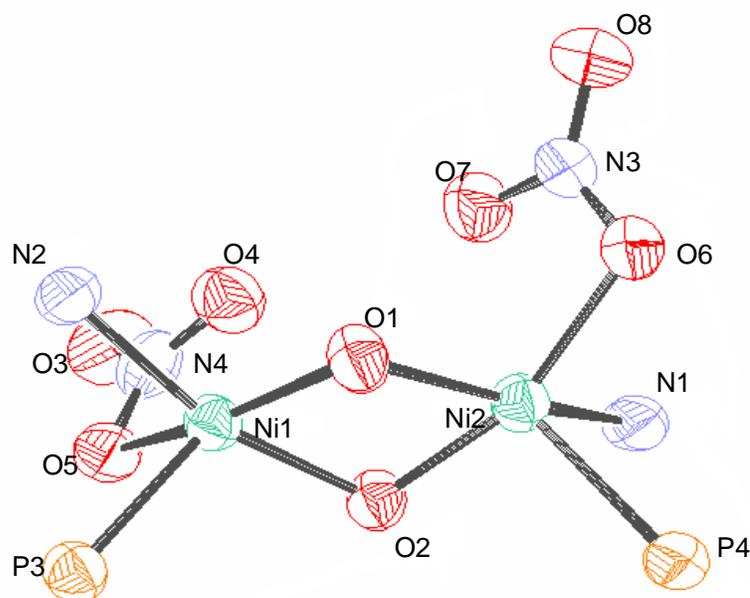


Figura 5.4.4.2 Detalle de la esfera de coordinación del compuesto de coordinación $\{[NiL(NO_3)]_2\}$. La distancia entre los dos centros metálicos es de 3.04 Å, encontrándose próximos entre sí, pero sin alterar las propiedades magnéticas del compuesto (el momento magnético corresponde a Ni^{2+} , como se analiza en la sección 5.4.5).

La geometría que tiene el compuesto de coordinación estudiado es octaédrica, distorsionada. Aunque en la imagen no se observa un enlace entre los átomos Ni2-O7 (oxígeno perteneciente al nitrato), hay una distancia entre ellos de 2.36 Å, lo que representa una interacción débil entre los átomos mencionados, al ser una distancia menor a la suma de radios de van der Waals (el radio de van der Waals para el oxígeno es de 1.5 Å y para el níquel de 1.6 Å³⁶. La suma de radios es 3.1 Å), pero mayor a la suma de los radios covalentes (para el oxígeno 0.73 Å, para el Ni 1.21 Å; teniéndose 1.93 Å como suma de dichos radios), garantizándose de esta manera el traslape de sus nubes electrónicas. El mismo fenómeno se presenta entre los átomos Ni1-O4.

Algunas otras distancias relevantes son: Ni1-O1 = 1.99 Å; Ni1-N2 = 2.05 Å; Ni1-P3= 2.4 Å; Ni1-O5= 2.1 Å; Ni1-O4= 2.3 Å; Ni2-O1 = 2.01 Å, Ni2-N1 = 2.1 Å; Ni2-P4=2.4 Å; Ni2-O6 = 2.1 Å. Cabe señalar que la distancia de enlace entre el centro metálico y el

oxígeno de fenol es menor que aquélla con los oxígenos del nitrato, siendo éstos enlaces más elongados.

5.4.5 Susceptibilidad Magnética

Para el compuesto de coordinación de níquel se conjuntaron los siguientes datos; T= 23 °C, m = 0.058 g, l = 2 cm , C= 1.0060 , R₀ = - 034, R = 103

Se calculó inicialmente la susceptibilidad por gramo, utilizando la ecuación:

$$\chi_g = \frac{Cl(R - R_0)}{10^9 m} = \frac{1.0060(2)(137)}{10^9(0.058g)} = 4.75 \times 10^{-6} \text{ emu / g}$$

Posteriormente se obtuvo la susceptibilidad magnética molar (en emu mol⁻¹) al multiplicar por la masa molar del complejo de níquel (en g/mol).

$$\chi_m = \chi_g (MM) = (4.75 \times 10^{-6})(727.43) = 3.45 \times 10^{-3} \text{ emu / mol}$$

Cálculo de las contribuciones diamagnéticas

$$\chi_D (\text{NiL}_2) = \chi_D (\text{Co}^{2+}) + 36 \chi_D (\text{Anillo}) + 2 \chi_D (\text{P}) + 2 \chi_D (\text{N}) + 2 \chi_D (\text{O}) + 6 \chi_D (\text{C}) + 42 \chi_D (\text{H}) + 6 \lambda (\text{Benceno})$$

$$\chi_D (\text{NiL}_2) = (-12) + 36 (-6.24) + 2 (-26.3) + 2 (-5.57) + 2 (-4.6) + 6 (-6) + 42 (-2.93) + 6(-1.4)$$

$$\chi_D (\text{NiL}_2) = - 477.04 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$$

La susceptibilidad magnética corregida queda entonces:

$$\chi_{\text{corregida}} = \chi_m - \chi_d = 3.45 \times 10^{-3} - (-0.477 \times 10^{-3}) = 3.92 \times 10^{-3} \text{ emu / mol}$$

Para el momento magnético efectivo:

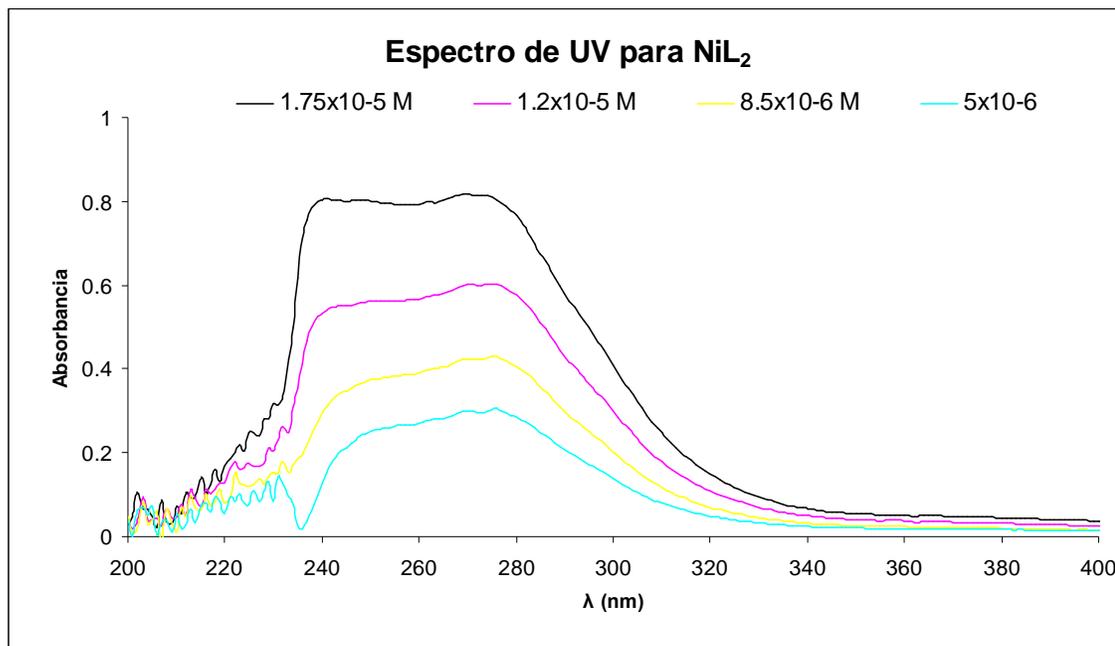
$$\mu = 2.84(\chi_{\text{corregida}} T)^{1/2} = 2.84((3.92 \times 10^{-3})(296K))^{1/2} = 3.06 \mu_B$$

El valor de $3.06 \mu_B$ se encuentra dentro del intervalo para un complejo de Ni^{2+} con dos electrones desapareados. El momento magnético teórico es de $2.83 \mu_B$, mientras que el experimental oscila entre 2.80 - $3.50 \mu_B$.

5.4.6 Espectroscopía de Ultravioleta-Visible

Para el análisis cualitativo UV-Vis del compuesto NiL_2 preparado por síntesis directa se prepararon disoluciones del complejo en una mezcla de metanol-cloroformo; las concentraciones empleadas fueron: para el estudio en la zona del ultravioleta se prepararon 5 disoluciones de concentraciones del orden de $1.75 \times 10^{-5} M$ a $5 \times 10^{-6} M$ y para la zona del visible, cinco disoluciones cuyas concentraciones variaron entre $5 \times 10^{-3} M$ y $2.5 \times 10^{-3} M$.

Se encontró un máximo en la zona del ultravioleta, en $\lambda=274 nm$, el coeficiente de absorptividad molar obtenido a partir de graficar absorbancia contra concentración, fijando esa longitud de onda, fue de $42\ 244 Lmol^{-1}cm^{-1}$. El máximo en la zona del visible se ubicó a una $\lambda=584 nm$, siendo la absorptividad molar correspondiente $\epsilon = 78 Lmol^{-1}cm^{-1}$.



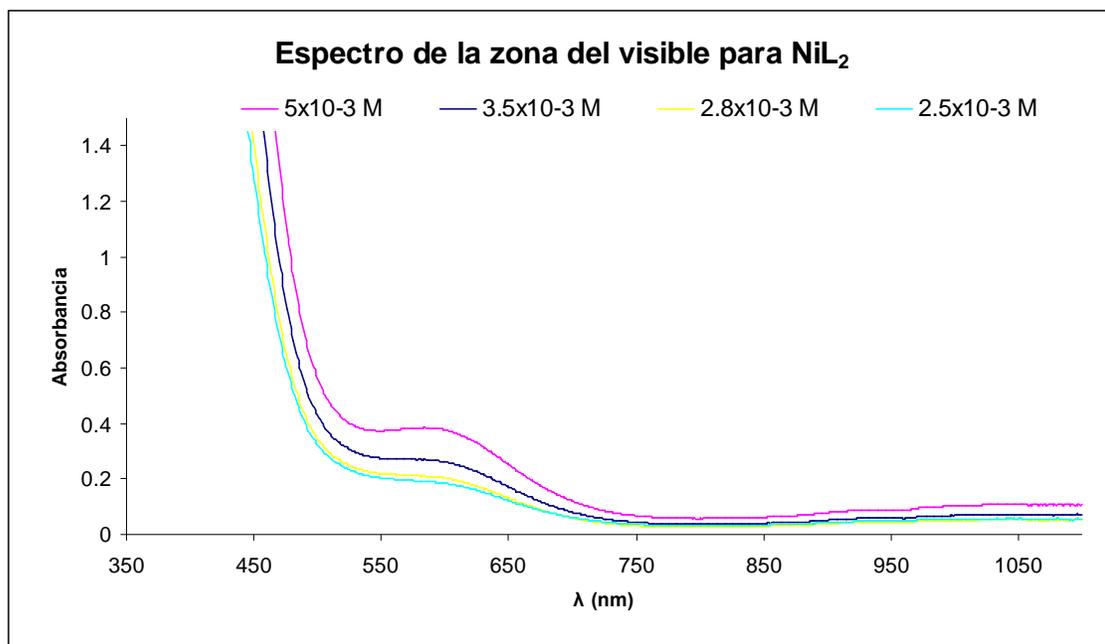
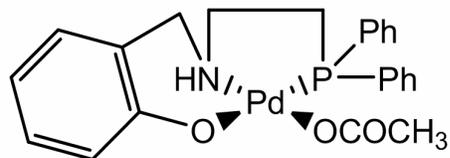


Figura 5.4.6.1. Espectro de UV-Vis para el compuesto de coordinación de níquel

Se observa la formación de un dímero, de fórmula $\{[\text{NiL}(\text{NO}_3)]_2\}$ con geometría octaédrica. Además del análisis de difracción de rayos X, se aprecian de nuevo fragmentos de proporción 2:1 (especie $[\text{ML}_2]^+$) que fortalecen esta aseveración, así como el momento magnético obtenido, dentro del rango para Ni^{2+} con dos electrones desapareados.

5.5 Paladio

La mayoría de los compuestos anteriormente analizados tienden a ser dímeros con geometría octaédrica. Para el caso de platino y paladio, se espera que la geometría más favorable sea la de cuadrado. Se partió de una relación 1:1 ligante-metal para la preparación de los complejos. La sal metálica utilizada fue acetato de paladio. Al tratarse el ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilamin)metil)fenol de una especie monoaniónica, para compensar la carga, el Pd^{2+} se unirá a uno de los acetatos presentes en la disolución, la estructura resultante será:



5.5.1 Infrarrojo

Las bandas que presentan los espectros por ambas rutas sintéticas son muy semejantes entre sí y pueden identificarse bandas correspondientes a un grupo acetato posiblemente coordinado con el metal, cerca de 1600cm^{-1} (vibración de estiramiento C=O) y en 1250cm^{-1} (vibración de enlace C-O); así como bandas que han sido analizadas para otros compuestos, tales como la de amina secundaria, cuya vibración de estiramiento N-H de un se observa como una señal débil por encima de 3100cm^{-1} , bandas de fosfina entre $700\text{-}750\text{cm}^{-1}$, bandas de alifáticos por debajo de 3000cm^{-1} correspondientes a la vibración C-H de metilenos y la señal propia del fenol en 3400cm^{-1} .

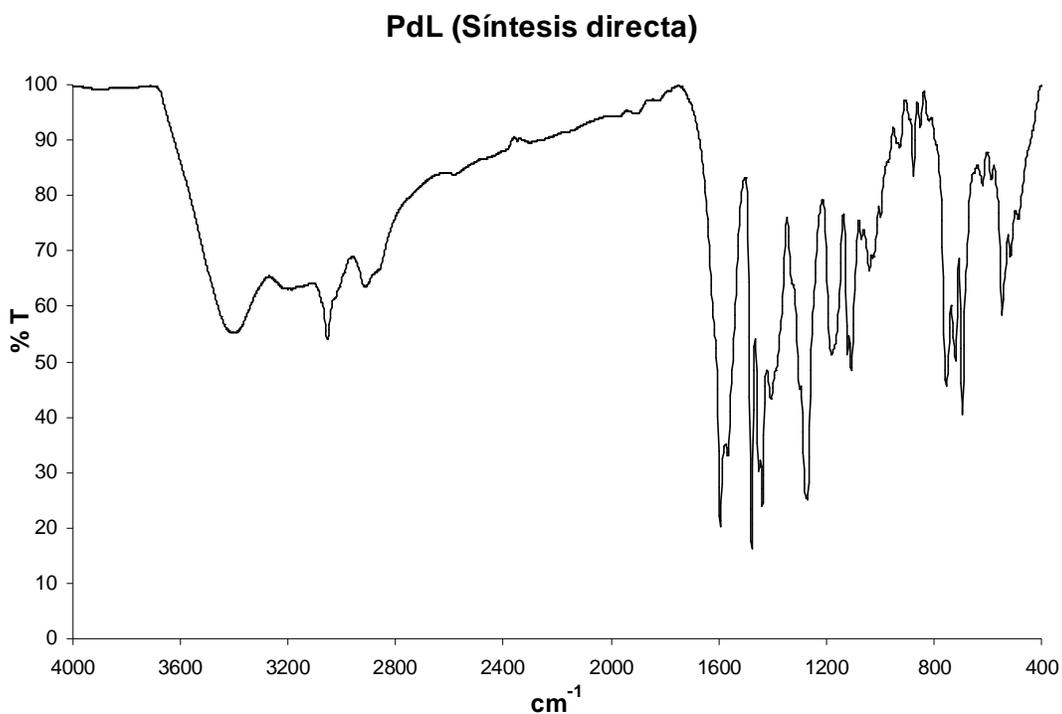


Figura 5.5.1.1 Espectro de infrarrojo del compuesto de paladio obtenido por síntesis directa

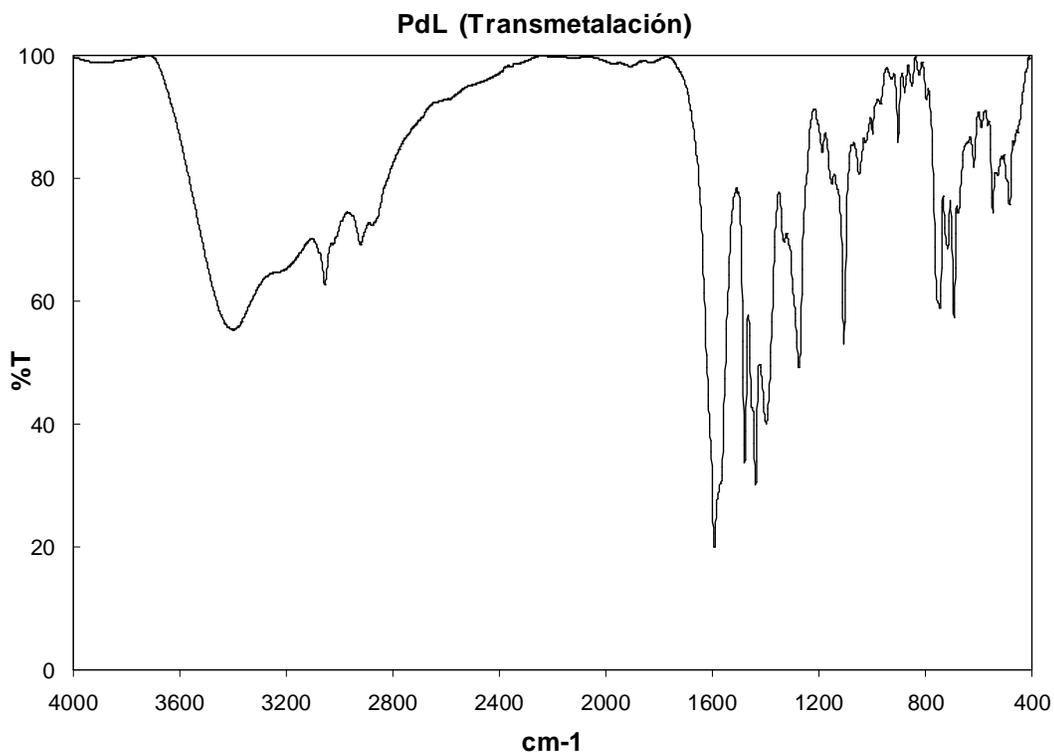


Figura 5.5.1.2 Espectro de infrarrojo del compuesto de coordinación de paladio obtenido por transmetalación

5.5.2 Espectrometría de Masas

Como principales fragmentos destaca el pico con 440 unidades de masa, representando la pérdida del grupo acetato, quedando la especie $[\text{PdL}]^+$, también se puede apreciar el fragmento con dos ligantes y un centro metálico, con 775 unidades de masa: $[\text{PdL}_2]^+$, Asimismo, si se pierde el grupo acetato y además el metal, se observa la presencia de una señal de 334 unidades, presente en el espectro. Es de interés la presencia del fragmento $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{PPd}]^+$ (pico en 291 u.m.) pues refleja la afinidad del átomo de fósforo por el átomo de paladio.

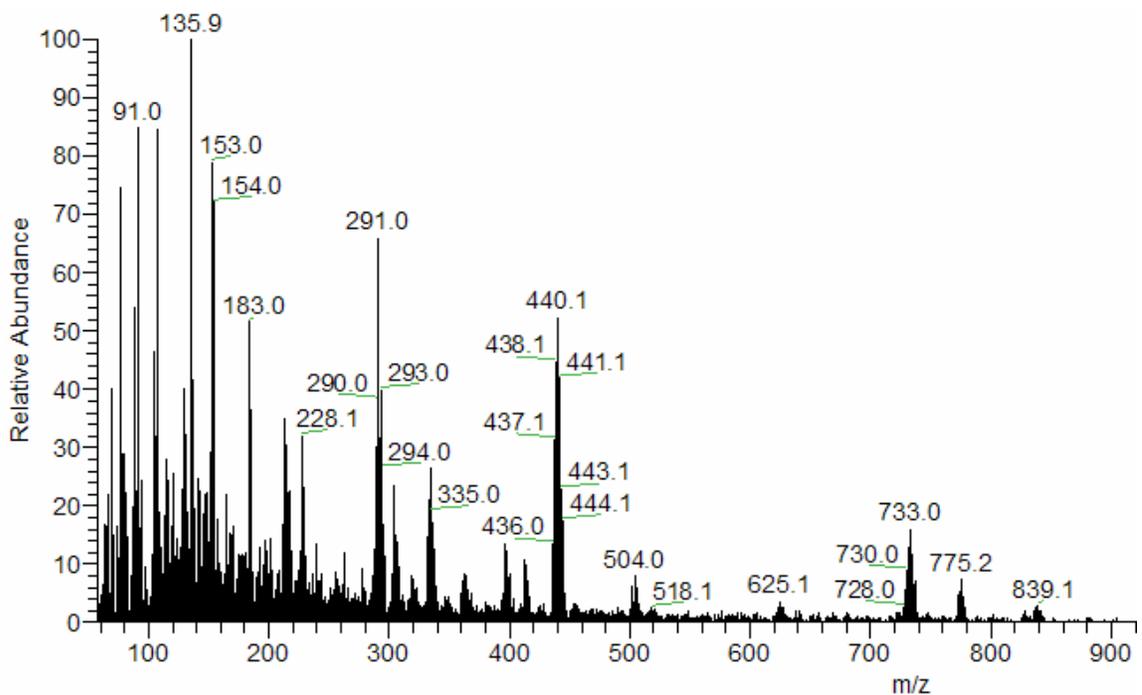


Figura 5.5.2 Espectro de masas para el compuesto de coordinación PdL

5.5.3 Análisis elemental

El análisis involucra a la especie PdL, con un acetato. La fórmula condensada es $C_{23}H_{24}NO_3PPd$, cuya masa molar es de 499.83 g/mol. Se puede observar que las estrategias de purificación empleadas no fueron las más exitosas, dado el porcentaje de error tan elevado para ambas rutas sintéticas.

Elemento	Calculado	Síntesis directa	Transmetalación	%Error (SD)	% Error (TM)
Nitrógeno	2.8	2.65	2.41	5.35	13.92
Carbono	55.26	46.77	46.75	15.36	15.39
Hidrógeno	4.83	4.63	4.67	4.14	3.31

Tabla 5.5.3.1 Datos del estudio de análisis elemental para PdLAcO

5.5.4 Espectroscopía UV-Vis

Las bandas en el ultravioleta de compuestos que presentan paladio y platino no suelen ser muy estudiadas dada la dificultad de asignación del tipo de transición presente y la intensidad de las mismas. Sin embargo, para completar la caracterización se llevó a cabo el análisis de los complejos con los metales de la segunda serie de transición empleados en este trabajo.

Para el análisis UV-Vis del compuesto PdL sintetizado por síntesis directa, se prepararon disoluciones del complejo en metanol; las concentraciones empleadas fueron entre 3×10^{-5} M y 1.8×10^{-5} M para la zona del ultravioleta y de 5.5×10^{-3} M a 1×10^{-4} M para el visible. Se encontró un máximo en la zona del ultravioleta, en $\lambda=228$ nm, el coeficiente de absorptividad molar obtenido fue de $41\,477 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

El máximo en la zona del visible no se puede apreciar dado que la coloración amarilla tenue del complejo haría aparecer una señal cerca de la zona del ultravioleta y en esa zona la cola de una banda intensa proveniente del ultravioleta interfiere con el análisis.

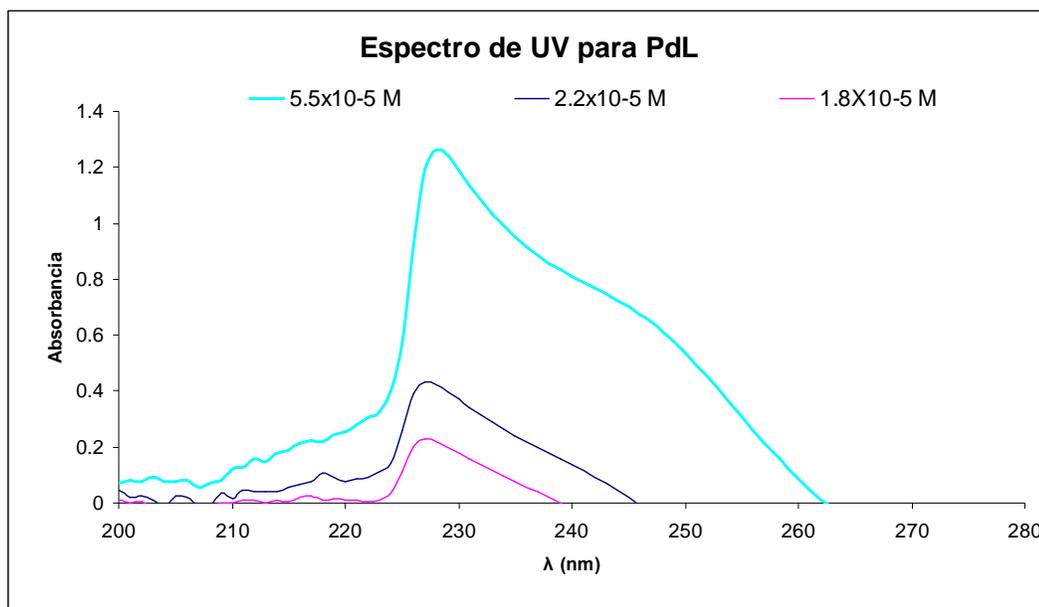
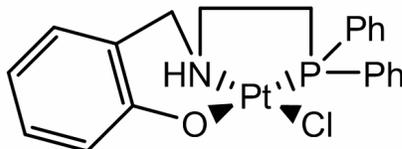


Figura 5.5.4.1 Espectro de ultravioleta de PdL, para una longitud de onda de 228 nm

5.6 Platino

Ya que se usó tetracloroplatinato de potasio como fuente de Pt^{2+} para la síntesis, un átomo de cloro compensará la carga para obtener un ligante neutro; por tanto el complejo se estructura de la siguiente forma:



5.6.1 Infrarrojo

Se presentan los espectros de infrarrojo de PtL por síntesis directa (fig. 5.6.1.1) y por transmetalación (fig. 5.6.1.2). El espectro obtenido por síntesis directa muestra bandas congruentes con las que se han presentado anteriormente para los otros espectros. Sin embargo, el compuesto obtenido mediante transmetalación muestra las bandas un poco menos claras, siendo notable una banda ancha entre 3500-3300 que corresponde a la presencia de humedad en la muestra; esto debido a que el tetracloroplatinato de potasio debe disolverse inicialmente en agua y metanol para poder llevar a cabo la síntesis. Este hecho es congruente con la apariencia pastosa del compuesto obtenido a través de dicha ruta. De manera contrastante, el compuesto obtenido por síntesis directa no presentó ese problema, al haber podido eliminarse la humedad en la muestra casi en su totalidad.

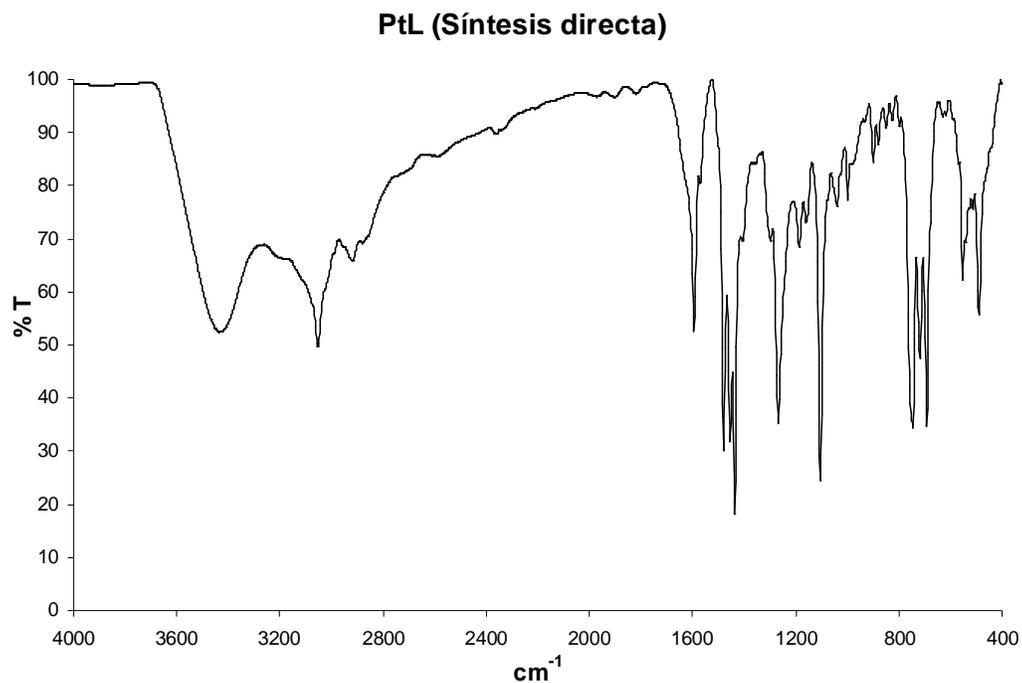


Figura 5.6.1.1 Espectro de infrarrojo para el compuesto de coordinación de platino, por síntesis directa.

Son identificables las bandas de fosfina entre $700\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ (patrones de sustitución de anillo), así como bandas que han sido analizadas para otros compuestos, tales como la de amina secundaria, cuya vibración de estiramiento N-H de un se observa como una señal débil por encima de 3100 cm^{-1} , bandas de alifáticos por debajo de 3000 cm^{-1} (vibración de tensión C-H) y la señal de fenol (O-H) en 3400 cm^{-1} .

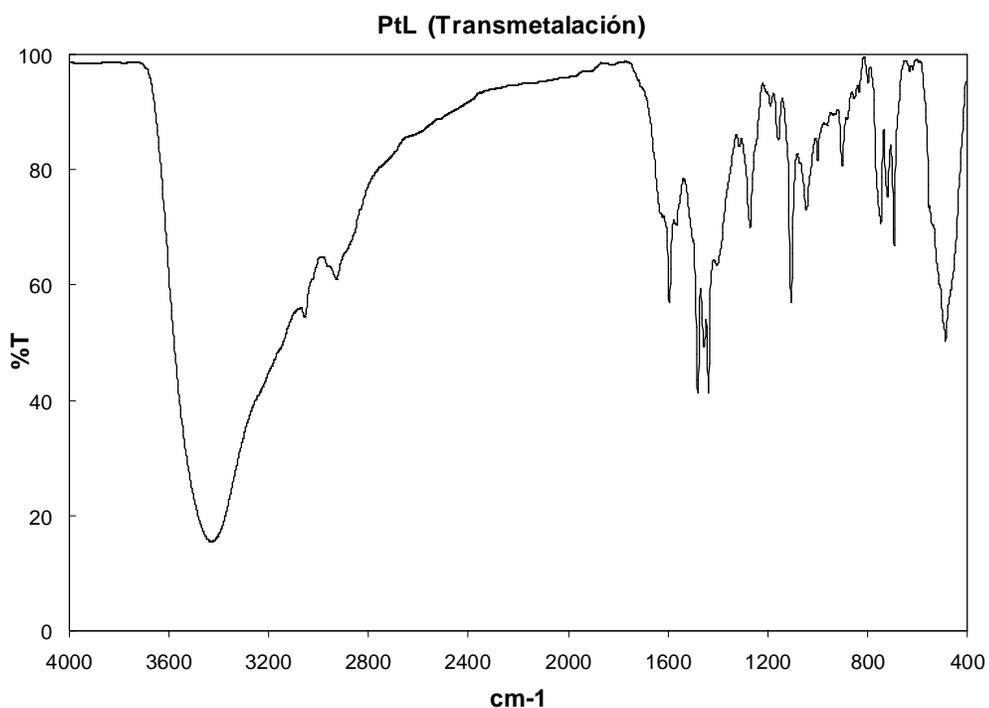


Figura 5.6.1.2 Espectro de infrarrojo para el compuesto de coordinación de platino, por transmetalación.

5.6.2 Espectrometría de masas

En ambos espectros aparece una señal de 864 unidades de masa, que corresponde a la especie $[L_2M]^+$, pero que presenta una pérdida de un átomo de cloro por cada ligante, hecho que se presenta dado que el cloro no forma un enlace muy fuerte con el metal en cuestión. El pico de 527 unidades de masa se refiere a la pérdida de un protón y de un átomo de cloro, partiendo de la especie $[ML]^+$, esta señal representa el pico base del espectro. El pico generado por la utilización de una matriz de alcohol 3-nitrobencílico también es observable. Otros fragmentos identificables son el de 107 unidades de masa, que se trata de la especie $[C_7H_7O]^+$.

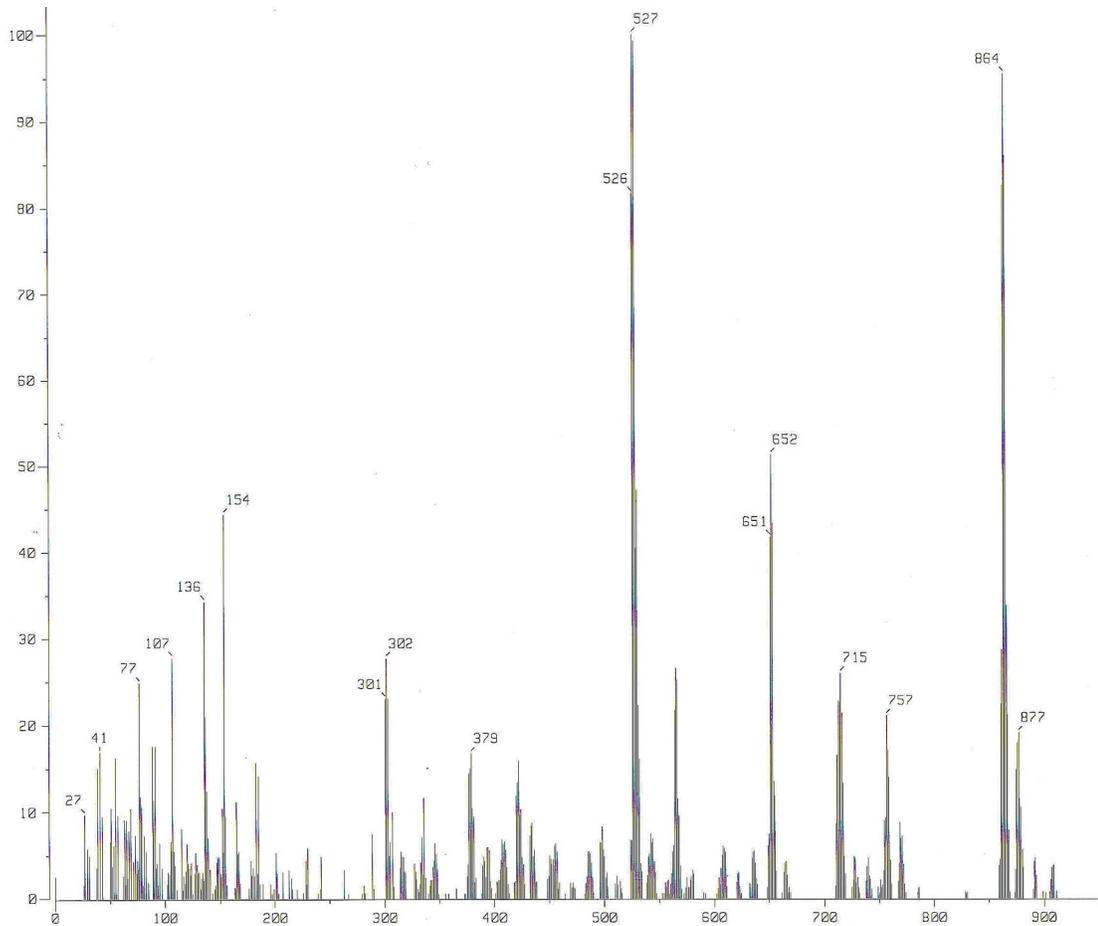


Figura 5.6.2.1 Espectro de masas para PtL, síntesis directa.

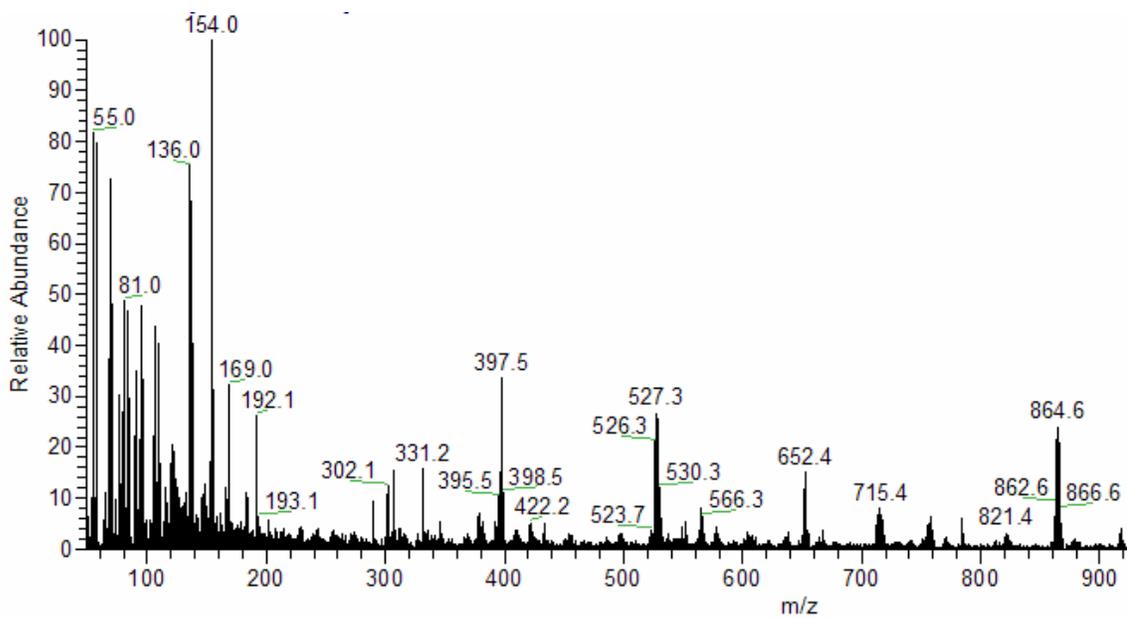


Figura 5.6.2.2 Espectro de masas para PtL, por transmetalación.

5.6.3 Análisis elemental

Para el análisis se añade un grupo cloro a la especie PtL. La fórmula condensada queda de la siguiente manera: C₂₁H₂₁NOPCIpt, cuya masa molar es de 565 g/mol. Se puede observar claramente que la ruta de transmetalación no resultó ser muy efectiva ni se pudo purificar adecuadamente el producto, dado el porcentaje de error obtenido.

Elemento	Calculado	Síntesis directa	Transmetalación	%Error (SD)	% Error (TM)
Nitrógeno	2.47	2.16	2.66	12.55	7.69
Carbono	44.64	38.33	24.33	14.13	45.49
Hidrógeno	3.74	3.53	2.38	5.61	36.36

Tabla 5.6.3.1 Datos de análisis elemental para PtL, por las rutas de transmetalación y síntesis directa.

5.6.4 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

El compuesto de coordinación de platino tiene un comportamiento similar al de paladio; la cola de una de intensa señales en la zona del ultravioleta impide la visualización de posibles máximos identificables en la zona del visible. Las concentraciones utilizadas para el análisis fueron: 8.3×10^{-5} M, 6.6×10^{-5} M, 4.6×10^{-5} M y 2.8×10^{-5} M.

El máximo encontrado en la zona del ultravioleta corresponde a $\lambda = 241$ nm, siendo su coeficiente de absortividad molar $8952 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

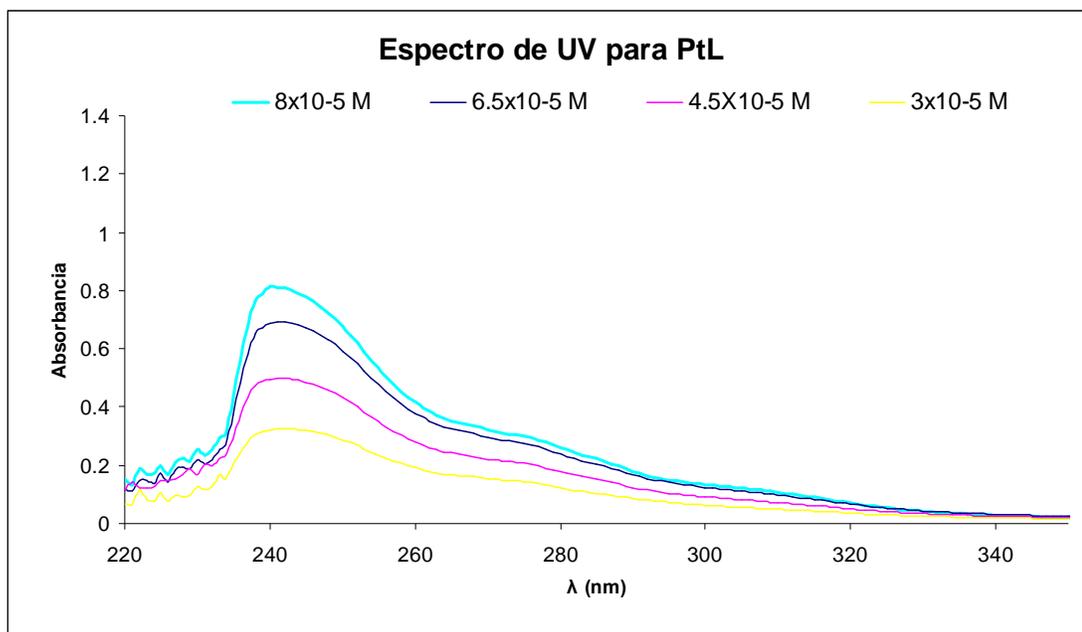


Figura 5.6.4.1 Espectro de ultravioleta para el compuesto de coordinación de platino.

Tanto el complejo de coordinación de Paladio como el de Platino parecen responder al comportamiento esperado en cuanto a la adopción de una geometría cuadrada, favorecida por la interacción blando-blando del átomo de fósforo con el centro metálico. Apoyando esta suposición, se tienen como evidencia los fragmentos analizados en los espectros de masas así como las señales de infrarrojo; pero no se encontró un método de purificación adecuado que sirviera para tener una caracterización más precisa.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

Se sintetizaron los compuestos de coordinación de Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Pd (II) y Pt (II) con el ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilamin)metil)fenol, mediante las rutas de síntesis directa y transmetalación. Los compuestos fueron caracterizados mediante las técnicas analíticas y espectroscópicas de ultravioleta, infrarrojo, resonancia magnética nuclear (^1H y ^{31}P), espectrometría de masas, susceptibilidad magnética, rayos X de difracción de monocristal y análisis elemental. Se observó un patrón de formación de dímeros, de fórmula $\{[\text{ML}(\text{AcO})]_2\}$ o $\{[\text{ML}(\text{NO}_3)]_2\}$ para los compuestos de coordinación de níquel, cobre y cobalto. La caracterización de los complejos de paladio y platino no resulta tan concluyente como la de los compuestos de la primera serie de transición, por lo que otras estrategias de síntesis y/o purificación de los mismos deberán emplearse para optimizar su estudio.

La ruta óptima de síntesis resultó ser la de síntesis directa, como lo corroboran los buenos rendimientos obtenidos, superiores a los conseguidos mediante la ruta sintética de transmetalación. Esta aseveración también se apoya en los ensayos de análisis elemental, que arrojaron un porcentaje de error mucho menor; y en los espectros de infrarrojo –que constantemente muestran bandas mucho más nítidas que por el método alternativo-. Operativamente, sin embargo, resulta más práctico y eficiente llevar a cabo la transmetalación, puesto que se parte de un lote de un compuesto de fácil manejo, capaz de ser guardado y utilizado posteriormente. De manera contrastante, el optar por el método de síntesis directa implica efectuar la reducción de la base de Schiff y sintetizar el compuesto de coordinación a la brevedad, debido a que el ligante empleado en dicha forma es sensible a la oxidación.

Cabe señalar que las estrategias de purificación no fueron las más adecuadas. Posiblemente al tratarse de derivados de bases de Schiff resistentes a hidrólisis (después de la reducción de la imina), es factible purificar mediante cromatografía en columna. Asimismo, de conseguirse un grado de pureza mayor, sería sensato llevar a cabo ensayos de conductividad, para tener una noción más precisa de la esfera de coordinación de los complejos estudiados.

Con este trabajo se espera contribuir al entendimiento de las propiedades estructurales de estos novedosos compuestos de coordinación aminofosforados para

ampliar y desarrollar el panorama de posibilidades que ofrecen las bases de Schiff y sus derivados, de modo que se pueda ahondar en las propiedades y aplicación posterior de compuestos bimetálicos análogos, ya sea en procesos de reconocimiento de iones, activación y transporte de moléculas o en la reproducción de la actividad catalítica de enzimas.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA

1. Miessler G., Tarr D., Inorganic Chemistry. Prentice Hall, Second Edition, United States, 1998.
2. Ribas J. Química de Coordinación, Ediciones Omega, Barcelona, 2000.
3. P.A. Vigato, S. Tamburini, L. Bertolo, The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 25, pp. 1311-1492, 2007.
4. Tidwell T. Hugo (Ugo) Schiff, Schiff Bases, and a Century of β -Lactam Synthesis; Angewandte. Chemie International Edition. 47 (2008) 6, 1016-1020
5. Puchtler H. Meloan S. On Schiff bases and Aldehyde-Fuchsin: A review from H Schiff to R. D. Lillie. Histochemistry. 1981. 72:321-332.
6. Tidwell T. Hugo (Ugo) Schiff, Schiff Bases, and a Century of β -Lactam Synthesis; Angewandte. Chemie International Edition. 47 (2008) 6, 1016-1020
7. Cozzi P., Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis practical aspects. Chemical Society Reviews. 2004, 33, 410-421.
8. Tanaka T., Sano Y., Hayashi M., Chiral Schiff Bases as Highly Active and Enantioselective Catalysts in Catalytic addition of Dialkylzinc to Aldehydes. Asian Journal of Chemistry. 2008, 3, 1465-171.
9. P.A. Vigato, S. Tamburini, Advances in acyclic compartmental ligands and related complexes, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 252, pp. 1871-1995, 2008.
10. S. Siddiqi. Schiff Base Complexes as Ligands. Bimetallic Chelates of $[M(SB-H_2)]Cl_2$ with Group IV Metal Tetrachlorides. Synthesis and Reactivity in Inorganic Chemistry, Vol. 25- 6, 1995. pp 955 – 964.
11. Whitmore B., Eisenberg R., Synthesis and Characterization of Binuclear Schiff Base Complexes of Nickel, Copper, and Manganese. American Chemical Society. Vol. 22-1, 1983.
12. Tao R., Li F., Cheng Y., Synthesis, characterization, crystal structure and magnetic properties of asymmetrical double Schiff base heteronuclear complex: Cu(II)-Co(II)-Cu(II). Journal of Coordination Chemistry. Vol. 59, 2006, pp. 901-909.

13. Yang J., Sun W., Jiang H. Synthesis and properties of two novel poly(Schiff base)s and their complexes. *Polymer*. Vol. 46, 2005, pp. 10478-10483.
14. Rupesh K., Deepalatha S., Krishnaveni M., Synthesis, characterization and in vitro biological activity studies of Cu-M (M = Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺) bimetallic complexes. *European Journal of Medicinal*, 2006, vol. 41, n°12, pp. 1494-1503.
15. Zhang L., Liu Y., Inhibitory study of some novel Schiff base derivatives on *Staphylococcus aureus* by microcalorimetry. *Termochimica Acta*. Vol. 40-1. 2006, pp 51-56.
16. Peng L., Yi L., Study on biological effect of a kind of hetero-bimetallic Schiff-base on *Escherichia coli*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol 89-3, 2007.
17. Ahmed, S. A. BenGuzzi., A. A. EL-Hadi, Synthesis and Characterization of Divalent Transition Metals Complexes of Schiff Bases Derived From O-Phenylenediamine and Benzoylacetone and Related Species. *Journal of Science and Its Applications*. Vol. 1, No. 1, pp 79-90, February 2007
18. Ambrosi G., Formica M., Fusi V., Polynuclear metal complexes of ligands containing phenolic units. *Coordination Chemistry Reviews*. Vol. 252. 2008.
19. Smith M., *Organic Synthesis*. Second Edition. McGraw Hill. 2004
20. Raymond K., Template Synthesis of Ligands for Highly Charged Metal Cations. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*. Vol. 7. 1989.
21. P.A. Vigato, S. Tamburini, L. Bertolo, The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 25, pp. 1311-1492, 2007.
22. Irving, H; Williams, R. The stability of transition-metal complexes. *Journal of Chemical Society*. 1953. pp. 3192-3210.
23. Cozzi P., Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis practical aspects. *Chemical Society Reviews*. 2004, 33, 410-421.
24. Pearson R., Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of American Chemical Society*. 1963, 85 (22).

25. Cameron M., One-Pot Preparation of 7-Hydroxyquinoline, *Organic Process Research and Development.*; 2006; 10(1) pp 149 - 152;
26. Wittenberg D., Gilman H., Lithium Cleavages of Triphenyl Derivatives of Some Group Vb elements in Tetrahydrofuran. *Journal of Organic Chemistry.* 23, pp 1063-1065, 1958.
27. Britt A., Kaiser T. The Reaction of Triphenylphosphine with Alkali Metals in Tetrahydrofuran. *Journal of Physical Chemistry*, 69 (8), 1965.
28. Sadler et al. Control of aminophosphine chelate ring-opening. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* No. 33. 2001.
29. Borisova N., Useful procedure for the synthesis of pincer-type heterodentate azomethine ligands bearing multiple functionalities. *Synthesis* 2007. No. 8, 1169-1174.
30. Whitten K., *General Chemistry*, 8. ed, Cengage Learning, 2008.
31. Dilworth J., Howe S., Complexes of Functionalised Phosphine Ligands. Complexes of Fe^{III}, Co^{III}, Ni^{III} with Tridentate Schiff Bases having PNO, NNO and NNS Donor Sets. *Chem. Soc. Dalton Trans.* 94 (24), 1994. pp. 3553-3562.
32. Pouchert C. *The Aldrich Library of Infrared Spectra.* 3d edition. 1984.
33. E Hoffmann, V. Stroobant. *Mass Spectroscopy, principles and applications.* 2nd Ed. 1999
34. Silverstein, R. *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* Wiley and Sons. 3d Ed. Pp. 231-257.
35. Gordon B., Berry J., Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *Journal of Chemical Education.* Vol. 85 No. 4. 2008.
36. Huheey J., *Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad*, 4ª ed, Harper Collins, 1993.
37. Nakamoto K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Ed. John Wiley & Sons. 1997.

CAPÍTULO VIII

ANEXOS

Anexo 1 : Susceptibilidad Magnética

El número de electrones desapareados sobre un ión metálico dado determina el momento magnético μ , afectándolo en virtud de su espín y de su movimiento orbital. Normalmente sólo se calcula el espín. Las unidades de momento magnético son los Magnetones de Bohr (MB). El momento magnético real suele ser un poco mayor que el calculado con la fórmula (a) debido a la contribución orbital.

$$\mu = g\sqrt{S(S+1)} \quad (a)$$

S es el espín total de los electrones desapareados (1/2) y g es la relación giromagnética para un electrón (aproximadamente 2).

La expresión para la susceptibilidad magnética para masa X_g para la balanza de Evans es:

$$\chi_g = \frac{Cl(R - R_0)}{10^9 m} \quad (b)$$

donde :

C = Constante de calibración de la balanza

R = Lectura digital en la balanza, tubo con muestra

R_0 = Lectura digital en la balanza, tubo vacío

l = Longitud de la muestra, en cm

m = Masa de la muestra

Ya determinada la susceptibilidad magnética pro gramo de la muestra, se calcula el momento magnético efectivo, en magnetotes de Bohr, a partir de la susceptibilidad magnética molar χ_m ,

$$\chi_m = \chi_g (PM)$$

(c)

La susceptibilidad magnética molar incluye contribuciones diamagnéticas provenientes de otros átomos en la molécula, haciendo el valor más pequeño del real. Estas contribuciones deben ser tomadas en cuenta de la siguiente manera:

$$\chi_{\text{corregida}} = \chi_m - \chi_d$$

(d)

Donde:

χ_d = Contribuciones diamagnéticas

χ_m = Susceptibilidad magnética molar

La susceptibilidad magnética está relacionada con el momento magnético del ión paramagnético por la expresión:

$$\mu = \left[\frac{3kT \chi_{\text{corr}}}{N \beta^2} \right]^{1/2}$$

Donde:

μ = momento efectivo

k = constante de Boltzmann 1.38×10^{-16} erg K⁻¹

T = Temperatura en Kelvin

N = constante de Avogadro

β = Magnetón de Bohr

La expresión puede reducirse finalmente a:

$$\mu = 2.84(\chi_{\text{corregida}} T)^{1/2}$$

Donde T= temperatura, μ = momento efectivo.

Anexo 3

Datos cristalográficos del compuesto de coordinación de níquel, de fórmula $\{[\text{NiL}(\text{NO}_3)]_2\}$

Distancias de enlace [Å] y ángulos

C(1)-C(6)	1.373(6)
C(1)-C(2)	1.374(7)
C(1)-H(1)	0.9300
C(2)-C(3)	1.350(9)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.361(9)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.371(8)
C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-C(6)	1.396(7)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-P(3)	1.824(5)
C(7)-C(12)	1.348(8)
C(7)-C(8)	1.389(9)
C(7)-H(7)	0.9300
C(8)-C(9)	1.322(10)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.332(10)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-C(11)	1.399(10)
C(10)-H(10)	0.9300
C(11)-C(12)	1.370(7)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-P(3)	1.823(5)
C(13)-C(14)	1.364(7)
C(13)-C(18)	1.379(7)
C(13)-P(4)	1.820(5)
C(14)-C(15)	1.370(8)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.375(10)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.340(9)
C(16)-H(16)	0.9300

C(17)-C(18)	1.396(8)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-H(18)	0.9300
C(19)-C(20)	1.376(7)
C(19)-C(24)	1.392(7)
C(19)-P(4)	1.811(5)
C(20)-C(21)	1.367(8)
C(20)-H(20)	0.9300
C(21)-C(22)	1.369(9)
C(21)-H(21)	0.9300
C(22)-C(23)	1.378(9)
C(22)-H(22)	0.9300
C(23)-C(24)	1.356(8)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-H(24)	0.9300
C(25)-O(2)	1.358(5)
C(25)-C(26)	1.375(7)
C(25)-C(30)	1.398(7)
C(26)-C(27)	1.382(7)
C(26)-H(26)	0.9300
C(27)-C(28)	1.371(9)
C(27)-H(27)	0.9300
C(28)-C(29)	1.367(10)
C(28)-H(28)	0.9300
C(29)-C(30)	1.400(8)
C(29)-H(29)	0.9300
C(30)-C(42)	1.486(7)
C(31)-O(1)	1.347(5)
C(31)-C(32)	1.377(7)
C(31)-C(36)	1.404(7)
C(32)-C(33)	1.386(7)
C(32)-H(32)	0.9300
C(33)-C(34)	1.362(9)
C(33)-H(33)	0.9300
C(34)-C(35)	1.383(8)
C(34)-H(34)	0.9300
C(35)-C(36)	1.389(7)
C(35)-H(35)	0.9300

C(36)-C(39)	1.504(7)
C(37)-C(38)	1.518(7)
C(37)-P(3)	1.825(5)
C(37)-H(37A)	0.9700
C(37)-H(37B)	0.9700
C(38)-N(2)	1.482(6)
C(38)-H(38A)	0.9700
C(38)-H(38B)	0.9700
C(39)-N(2)	1.482(6)
C(39)-H(39A)	0.9700
C(39)-H(39B)	0.9700
C(40)-C(41)	1.533(7)
C(40)-P(4)	1.817(5)
C(40)-H(40A)	0.9700
C(40)-H(40B)	0.9700
C(41)-N(1)	1.482(6)
C(41)-H(41A)	0.9700
C(41)-H(41B)	0.9700
C(42)-N(1)	1.483(6)
C(42)-H(42A)	0.9700
C(42)-H(42B)	0.9700
N(1)-Ni(2)	2.081(4)
N(1)-H(1N)	0.8740
N(2)-Ni(1)	2.057(3)
N(2)-H(2N)	0.8942
N(3)-O(8)	1.222(5)
N(3)-O(7)	1.232(5)
N(3)-O(6)	1.283(5)
N(4)-O(3)	1.224(5)
N(4)-O(4)	1.243(5)
N(4)-O(5)	1.282(5)
O(1)-Ni(1)	1.999(3)
O(1)-Ni(2)	2.016(3)
O(2)-Ni(2)	1.975(3)
O(2)-Ni(1)	1.999(3)
O(4)-Ni(1)	2.345(3)
O(5)-Ni(1)	2.106(3)
O(6)-Ni(2)	2.072(3)

O(7)-Ni(2)	2.366(4)
P(3)-Ni(1)	2.3980(13)
P(4)-Ni(2)	2.4292(13)
C(01)-C(02)	1.49(3)
C(01)-H(01A)	0.9600
C(01)-H(01B)	0.9600
C(01)-H(01C)	0.9600
C(02)-O(01)	1.359(17)
C(02)-H(02A)	0.9700
C(02)-H(02B)	0.9700
C(03)-C(04)	1.445(16)
C(03)-O(01)	1.445(14)
C(03)-H(03A)	0.9700
C(03)-H(03B)	0.9700
C(04)-H(04A)	0.9600
C(04)-H(04B)	0.9600
C(04)-H(04C)	0.9600
C(6)-C(1)-C(2)	120.7(5)
C(6)-C(1)-H(1)	119.7
C(2)-C(1)-H(1)	119.7
C(3)-C(2)-C(1)	120.0(6)
C(3)-C(2)-H(2)	120.0
C(1)-C(2)-H(2)	120.0
C(2)-C(3)-C(4)	121.1(5)
C(2)-C(3)-H(3)	119.5
C(4)-C(3)-H(3)	119.5
C(3)-C(4)-C(5)	119.5(6)
C(3)-C(4)-H(4)	120.3
C(5)-C(4)-H(4)	120.3
C(4)-C(5)-C(6)	120.5(6)
C(4)-C(5)-H(5)	119.7
C(6)-C(5)-H(5)	119.7
C(1)-C(6)-C(5)	118.2(4)
C(1)-C(6)-P(3)	119.9(4)
C(5)-C(6)-P(3)	121.8(4)
C(12)-C(7)-C(8)	122.3(6)
C(12)-C(7)-H(7)	118.8

C(8)-C(7)-H(7)	118.8
C(9)-C(8)-C(7)	119.7(7)
C(9)-C(8)-H(8)	120.1
C(7)-C(8)-H(8)	120.1
C(8)-C(9)-C(10)	119.4(6)
C(8)-C(9)-H(9)	120.3
C(10)-C(9)-H(9)	120.3
C(9)-C(10)-C(11)	122.3(7)
C(9)-C(10)-H(10)	118.9
C(11)-C(10)-H(10)	118.9
C(12)-C(11)-C(10)	118.6(6)
C(12)-C(11)-H(11)	120.7
C(10)-C(11)-H(11)	120.7
C(7)-C(12)-C(11)	117.6(5)
C(7)-C(12)-P(3)	121.9(4)
C(11)-C(12)-P(3)	120.4(4)
C(14)-C(13)-C(18)	117.7(5)
C(14)-C(13)-P(4)	120.7(4)
C(18)-C(13)-P(4)	121.6(4)
C(13)-C(14)-C(15)	120.9(6)
C(13)-C(14)-H(14)	119.5
C(15)-C(14)-H(14)	119.5
C(14)-C(15)-C(16)	120.7(6)
C(14)-C(15)-H(15)	119.6
C(16)-C(15)-H(15)	119.6
C(17)-C(16)-C(15)	119.7(6)
C(17)-C(16)-H(16)	120.1
C(15)-C(16)-H(16)	120.1
C(16)-C(17)-C(18)	119.6(6)
C(16)-C(17)-H(17)	120.2
C(18)-C(17)-H(17)	120.2
C(13)-C(18)-C(17)	121.3(6)
C(13)-C(18)-H(18)	119.3
C(17)-C(18)-H(18)	119.3
C(20)-C(19)-C(24)	117.4(5)
C(20)-C(19)-P(4)	125.1(4)
C(24)-C(19)-P(4)	117.5(4)
C(21)-C(20)-C(19)	119.7(5)

C(21)-C(20)-H(20)	120.1
C(19)-C(20)-H(20)	120.1
C(20)-C(21)-C(22)	122.2(6)
C(20)-C(21)-H(21)	118.9
C(22)-C(21)-H(21)	118.9
C(21)-C(22)-C(23)	118.9(6)
C(21)-C(22)-H(22)	120.6
C(23)-C(22)-H(22)	120.6
C(24)-C(23)-C(22)	119.0(6)
C(24)-C(23)-H(23)	120.5
C(22)-C(23)-H(23)	120.5
C(23)-C(24)-C(19)	122.8(6)
C(23)-C(24)-H(24)	118.6
C(19)-C(24)-H(24)	118.6
O(2)-C(25)-C(26)	120.3(4)
O(2)-C(25)-C(30)	119.9(4)
C(26)-C(25)-C(30)	119.9(4)
C(25)-C(26)-C(27)	122.5(5)
C(25)-C(26)-H(26)	118.8
C(27)-C(26)-H(26)	118.8
C(28)-C(27)-C(26)	117.9(6)
C(28)-C(27)-H(27)	121.1
C(26)-C(27)-H(27)	121.1
C(29)-C(28)-C(27)	120.7(5)
C(29)-C(28)-H(28)	119.7
C(27)-C(28)-H(28)	119.7
C(28)-C(29)-C(30)	122.2(6)
C(28)-C(29)-H(29)	118.9
C(30)-C(29)-H(29)	118.9
C(25)-C(30)-C(29)	116.8(5)
C(25)-C(30)-C(42)	121.7(4)
C(29)-C(30)-C(42)	121.3(5)
O(1)-C(31)-C(32)	120.5(4)
O(1)-C(31)-C(36)	120.9(4)
C(32)-C(31)-C(36)	118.5(4)
C(31)-C(32)-C(33)	121.3(5)
C(31)-C(32)-H(32)	119.3
C(33)-C(32)-H(32)	119.3

C(34)-C(33)-C(32)	121.0(5)
C(34)-C(33)-H(33)	119.5
C(32)-C(33)-H(33)	119.5
C(33)-C(34)-C(35)	118.1(5)
C(33)-C(34)-H(34)	121.0
C(35)-C(34)-H(34)	121.0
C(34)-C(35)-C(36)	122.3(5)
C(34)-C(35)-H(35)	118.8
C(36)-C(35)-H(35)	118.8
C(35)-C(36)-C(31)	118.6(5)
C(35)-C(36)-C(39)	119.9(5)
C(31)-C(36)-C(39)	121.2(4)
C(38)-C(37)-P(3)	107.0(3)
C(38)-C(37)-H(37A)	110.3
P(3)-C(37)-H(37A)	110.3
C(38)-C(37)-H(37B)	110.3
P(3)-C(37)-H(37B)	110.3
H(37A)-C(37)-H(37B)	108.6
N(2)-C(38)-C(37)	109.5(4)
N(2)-C(38)-H(38A)	109.8
C(37)-C(38)-H(38A)	109.8
N(2)-C(38)-H(38B)	109.8
C(37)-C(38)-H(38B)	109.8
H(38A)-C(38)-H(38B)	108.2
N(2)-C(39)-C(36)	114.4(4)
N(2)-C(39)-H(39A)	108.7
C(36)-C(39)-H(39A)	108.7
N(2)-C(39)-H(39B)	108.7
C(36)-C(39)-H(39B)	108.7
H(39A)-C(39)-H(39B)	107.6
C(41)-C(40)-P(4)	107.2(3)
C(41)-C(40)-H(40A)	110.3
P(4)-C(40)-H(40A)	110.3
C(41)-C(40)-H(40B)	110.3
P(4)-C(40)-H(40B)	110.3
H(40A)-C(40)-H(40B)	108.5
N(1)-C(41)-C(40)	109.7(4)
N(1)-C(41)-H(41A)	109.7

C(40)-C(41)-H(41A)	109.7
N(1)-C(41)-H(41B)	109.7
C(40)-C(41)-H(41B)	109.7
H(41A)-C(41)-H(41B)	108.2
N(1)-C(42)-C(30)	114.0(4)
N(1)-C(42)-H(42A)	108.8
C(30)-C(42)-H(42A)	108.8
N(1)-C(42)-H(42B)	108.8
C(30)-C(42)-H(42B)	108.8
H(42A)-C(42)-H(42B)	107.7
C(41)-N(1)-C(42)	112.7(4)
C(41)-N(1)-Ni(2)	116.4(3)
C(42)-N(1)-Ni(2)	109.2(3)
C(41)-N(1)-H(1N)	103.2
C(42)-N(1)-H(1N)	108.5
Ni(2)-N(1)-H(1N)	106.3
C(39)-N(2)-C(38)	112.2(4)
C(39)-N(2)-Ni(1)	110.9(3)
C(38)-N(2)-Ni(1)	117.0(3)
C(39)-N(2)-H(2N)	115.7
C(38)-N(2)-H(2N)	97.6
Ni(1)-N(2)-H(2N)	102.7
O(8)-N(3)-O(7)	122.6(4)
O(8)-N(3)-O(6)	120.3(4)
O(7)-N(3)-O(6)	117.1(4)
O(3)-N(4)-O(4)	122.7(5)
O(3)-N(4)-O(5)	120.0(5)
O(4)-N(4)-O(5)	117.2(4)
C(31)-O(1)-Ni(1)	127.1(3)
C(31)-O(1)-Ni(2)	131.3(3)
Ni(1)-O(1)-Ni(2)	99.35(12)
C(25)-O(2)-Ni(2)	128.1(3)
C(25)-O(2)-Ni(1)	127.6(3)
Ni(2)-O(2)-Ni(1)	100.73(12)
N(4)-O(4)-Ni(1)	87.5(3)
N(4)-O(5)-Ni(1)	97.6(3)
N(3)-O(6)-Ni(2)	98.8(2)
N(3)-O(7)-Ni(2)	86.4(3)

C(12)-P(3)-C(6)	104.6(2)
C(12)-P(3)-C(37)	106.9(2)
C(6)-P(3)-C(37)	102.8(2)
C(12)-P(3)-Ni(1)	124.23(16)
C(6)-P(3)-Ni(1)	120.36(16)
C(37)-P(3)-Ni(1)	94.20(16)
C(19)-P(4)-C(40)	106.5(2)
C(19)-P(4)-C(13)	102.9(2)
C(40)-P(4)-C(13)	105.0(2)
C(19)-P(4)-Ni(2)	126.90(15)
C(40)-P(4)-Ni(2)	95.07(16)
C(13)-P(4)-Ni(2)	117.67(17)
O(1)-Ni(1)-O(2)	77.87(12)
O(1)-Ni(1)-N(2)	93.40(14)
O(2)-Ni(1)-N(2)	163.98(13)
O(1)-Ni(1)-O(5)	161.12(13)
O(2)-Ni(1)-O(5)	93.64(12)
N(2)-Ni(1)-O(5)	90.56(14)
O(1)-Ni(1)-O(4)	104.41(13)
O(2)-Ni(1)-O(4)	85.13(13)
N(2)-Ni(1)-O(4)	84.09(13)
O(5)-Ni(1)-O(4)	57.64(12)
O(1)-Ni(1)-P(3)	105.81(10)
O(2)-Ni(1)-P(3)	111.33(9)
N(2)-Ni(1)-P(3)	83.85(11)
O(5)-Ni(1)-P(3)	92.96(9)
O(4)-Ni(1)-P(3)	147.99(10)
O(2)-Ni(2)-O(1)	77.99(12)
O(2)-Ni(2)-O(6)	159.95(13)
O(1)-Ni(2)-O(6)	92.80(12)
O(2)-Ni(2)-N(1)	92.03(14)
O(1)-Ni(2)-N(1)	161.32(14)
O(6)-Ni(2)-N(1)	91.49(14)
O(2)-Ni(2)-O(7)	103.25(12)
O(1)-Ni(2)-O(7)	81.44(13)
O(6)-Ni(2)-O(7)	57.38(12)
N(1)-Ni(2)-O(7)	85.62(14)
O(2)-Ni(2)-P(4)	103.47(9)

O(1)-Ni(2)-P(4)	114.04(10)
O(6)-Ni(2)-P(4)	96.53(9)
N(1)-Ni(2)-P(4)	83.46(11)
O(7)-Ni(2)-P(4)	151.41(9)
C(02)-C(01)-H(01A)	109.5
C(02)-C(01)-H(01B)	109.5
H(01A)-C(01)-H(01B)	109.5
C(02)-C(01)-H(01C)	109.5
H(01A)-C(01)-H(01C)	109.5
H(01B)-C(01)-H(01C)	109.5
O(01)-C(02)-C(01)	109.3(17)
O(01)-C(02)-H(02A)	109.8
C(01)-C(02)-H(02A)	109.8
O(01)-C(02)-H(02B)	109.8
C(01)-C(02)-H(02B)	109.8
H(02A)-C(02)-H(02B)	108.3
C(04)-C(03)-O(01)	104.1(11)
C(04)-C(03)-H(03A)	110.9
O(01)-C(03)-H(03A)	110.9
C(04)-C(03)-H(03B)	110.9
O(01)-C(03)-H(03B)	110.9
H(03A)-C(03)-H(03B)	108.9
C(03)-C(04)-H(04A)	109.5
C(03)-C(04)-H(04B)	109.5
H(04A)-C(04)-H(04B)	109.5
C(03)-C(04)-H(04C)	109.5
H(04A)-C(04)-H(04C)	109.5
H(04B)-C(04)-H(04C)	109.5