

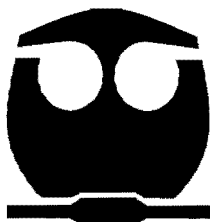


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*Síntesis y caracterización de compuestos de
coordinación de Co(II), Ni(II), Cu(II),
Zn(II), Pd(II) y Pt(II) con el ligante 2-((2-
(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol*

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA
PRESENTA
MARTHA MAGDALENA FLORES LEONAR



MÉXICO, D.F.



2010

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA



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: Profesor: Dr. Rafael Moreno Esparza

VOCAL: Profesor: Dr. Carlos Amador Bedolla

SECRETARIO: Profesor: Dr. Armando Marín Becerra

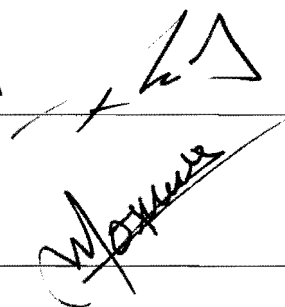
1er. SUPLENTE: Profesor: Dra. Erika Martin Arrieta

2° SUPLENTE: Profesor: Dr. Jesús Gracia Mora

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LAB-100,
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: DR. ARMANDO MARÍN BECERRA

SUSTENTANTE: MARTHA MAGDALENA FLORES LEONAR

Handwritten signatures of the advisor and the presenter. The top signature is for Dr. Armando Marín Becerra, and the bottom signature is for Martha Magdalena Flores Leonar.

Dedico esta tesis a todas esas personas que sin intención o con ella forman parte importante de mi vida:

A mis padres por ser siempre mis guías y amigos cuyo apoyo ha sido siempre incondicional.

A mis hermanos Gabo y Amilcar porque sin darse cuenta me dan siempre ánimo, gracias por tantas risas.

A mi gran asesor y amigo cuyas enseñanzas han ayudado en mi formación como estudiante y persona, el Dr. Armando Marín.

A Alonso, una persona con la que he compartido mucho..., gracias por tantos sentimientos.

A mis amigos de siempre, que a pesar de mi ausencia siguen ahí, Adriana, Yuri, Gaby, Moni, Mau, Julvio, Salo, Eder, Juan y los que se me olviden.

A mis amigos de la facultad y compañeros de laboratorio Víctor y Gustavo, gracias por esas pláticas y cafés, por los experimentos fallidos, a David (conejo) por los ratos alegres.

Al Dr. Carlos Amador, por las enseñanzas, reflexiones y a quien tengo gran admiración y respeto.

A los profesores que por razones académicas o circunstanciales he conocido y a quienes agradezco su apoyo, la Dra. Erika Martín, maestra y amiga. Al Dr. Rafael Moreno, güerito gracias por tanto humo-r. Al Dr. Jesús Gracia por tantas anécdotas. Al Dr. Víctor Ugalde, por los pasos de baile.

A Geno que ha sido de gran apoyo, gracias por ese carácter tan comprensivo.

A todas las personas que han contribuido de una manera u otra y que sin intención no mencioné.

Contenido

1	INTRODUCCIÓN.....	3
2	ANTECEDENTES.....	5
2.1	Contexto Histórico.....	5
2.2	Propiedades Generales.....	6
2.2.1	Método general de síntesis	6
2.2.2	Propiedades espectroscópicas generales.....	7
2.2.3	Tautomerismo.....	8
2.2.4	Ataque Nucleofílico Intramolecular.....	9
2.3	Bases de Schiff Monodentadas	10
2.3.1	Donadores NN, NO y NS(Se).....	10
2.3.2	Donadores NP.....	13
2.4	Bases de Schiff tridentadas	14
2.4.1	Donadores NO	14
2.4.2	Otros donadores.....	17
2.5	Bases de Schiff polidentadas	19
2.6	Sistemas compartimentados y macrocíclicos.....	21
3	PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS.....	23
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
4.1	Síntesis del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol	26
4.1.1	Síntesis de difenilfosfina.....	26
4.1.2	Síntesis de (2-aminoetil)difenilfosfina	28
4.1.3	Síntesis del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol.....	31
4.2	Estudio teórico del equilibrio tautomérico presente en el ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol	41

4.3	Síntesis de los compuestos de coordinación de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) y Pt(II) con el ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol .	45
4.3.1	Síntesis del compuesto de zinc.....	47
4.3.2	Síntesis del compuesto de Cobre.....	56
4.3.3	Síntesis del compuesto de Níquel	69
4.3.4	Síntesis del compuesto de Cobalto.....	80
4.3.5	Síntesis del compuesto de Paladio	90
4.3.6	Síntesis del compuesto de Platino.....	95
5	CONCLUSIONES.....	100
6	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	103
6.1	Reactivos, equipo, disolventes y manipulación	103
6.2	Síntesis de materias primas.....	105
6.2.1	Síntesis de difenilfosfina.....	105
6.2.2	Síntesis de (2-aminoetil)difenilfosfina	106
6.3	Síntesis del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol	108
6.4	Síntesis de los compuestos de coordinación de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) y Pt(II) con el ligante -((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol .	109
6.4.1	Síntesis del compuesto de zinc.....	109
6.4.2	Síntesis del compuesto de cobre	110
6.4.3	Síntesis del compuesto de níquel.....	112
6.4.4	Síntesis del compuesto de cobalto	113
6.4.5	Síntesis del compuesto de paladio	114
6.4.6	Síntesis del compuesto de platino.....	115
7	Bibliografía.....	116
8	Anexos	123

1 INTRODUCCIÓN

En química de coordinación, han sido preparados y exitosamente usados una gran variedad de ligantes polidentados en la coordinación selectiva de iones metálicos. Las propiedades que surgen de estos agregados han sido investigadas detalladamente con diferentes técnicas de caracterización.

Dentro de los sistemas frecuentemente utilizados, se encuentran las bases de Schiff (o sus derivados relacionados), las cuales han sido extensamente empleadas en el entendimiento de diversos procesos moleculares en bioquímica, ciencia de materiales, catálisis, etc.¹⁻⁶

La síntesis de estos sistemas es relativamente sencilla, pues se pueden obtener mediante una condensación simple de un solo paso entre las aminas primarias y los compuestos carbonílicos apropiados (aldehídos o cetonas). Empleando esta ruta de síntesis los compuestos resultantes pueden substituirse si los precursores amino y carbonilos presentan previamente los grupos deseados en los grupos alifáticos o aromáticos correspondientes.

De esta forma es posible introducir grupos donadores adicionales a la base de Schiff como O, S, P, etc., lo cual permite que los ligantes resultantes sean buenos candidatos para la coordinación con una amplia gama de iones metálicos.

En este trabajo se presenta la síntesis del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol, el cual tiene átomos donadores de nitrógeno, oxígeno y fósforo. Este ligante es una base de Schiff preparada a partir de salicilaldehído y (2-aminoetil)difenilfosfina. Se presenta además el estudio de los compuestos de coordinación con distintos centros metálicos de la primera y segunda serie de transición, como son Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) y Pt(II), cada uno de ellos preparados empleando diferentes rutas de síntesis.

También se analizan las propiedades del ligante y de cada uno de los complejos metálicos sintetizados mediante su caracterización con diferentes técnicas, tales como espectroscopia IR, ¹H RMN, ³¹P RMN, análisis elemental, espectrometría de masas, UV-Vis y en algunos casos se incluye difracción de rayos X de monocristal.

Adicionalmente se presentan los resultados de un estudio teórico sobre el fenómeno de tautomerismo que ha sido observado en este tipo de estructuras; esto, con la finalidad de profundizar en el entendimiento de la estructura del ligante sintetizado.

Esta tesis se ha dividido en ocho capítulos, organizados de la siguiente manera: en el presente capítulo (Capítulo 1), se presenta un resumen del trabajo realizado. En el Capítulo 2, se presentan los antecedentes más relevantes relacionados al proyecto. En el Capítulo 3, se mencionan los objetivos del trabajo realizado. El Capítulo 4 muestra los resultados obtenidos de la síntesis, caracterización y estudio teórico del ligante y de los compuestos de coordinación obtenidos, y se llevó a cabo la discusión de dichos resultados, para posteriormente, presentar las conclusiones de dicho análisis (en el Capítulo 5). El Capítulo 6 describe detalladamente la metodología experimental empleada en cada una de las síntesis. El capítulo 7 proporciona todas las fuentes bibliográficas y referencias mencionadas en esta tesis y, finalmente, en el Capítulo 8 se incluye información adicional que podría ser requerida (tablas, gráficas, espectros, etc.).

2 ANTECEDENTES

2.1 Contexto Histórico

Las bases de Schiff (iminas) constituyen una familia de compuestos que ha sido ampliamente utilizada no solo como intermediarios en síntesis orgánica, sino también en química de coordinación. El estudio de su reactividad forma parte importante de muchos textos tanto de química orgánica como de química inorgánica. El nombre de estos compuestos se debe a Hugo Schiff (1834-1915), nacido en Frankfurt, Alemania. Estudió en Göttingen donde realizó su tesis "*Über einige Naphtyl- und Phenyl- derivate*" en 1857, bajo la supervisión de Whöler, famoso por la síntesis de urea. Su tesis incluía estudios de química de la anilina. Debido a sus "algo avanzados criterios políticos" se vio obligado a emigrar a Suiza en 1857 a la universidad de Bern. En 1863 se mudó a Florencia, Italia, donde realizó una larga carrera y continuó enseñando hasta su muerte en 1915⁷.

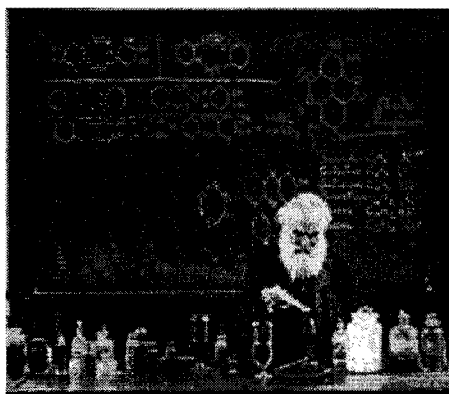


Figura 2.1. Hugo Schiff, cátedra, abril 24, 1915.

Sus principales estudios los realizó cuando obtuvo una posición en Pisa, Italia, donde en 1864 estudió la reacción de anilina con aldehídos, incluyendo acetaldehído, valeraldehído, benzaldehído y cinamaldehído, descubriendo la formación de iminas.

La síntesis y asignación de la estructura de las primeras iminas realizada por Schiff fue un importante evento en el comienzo de la era moderna de la

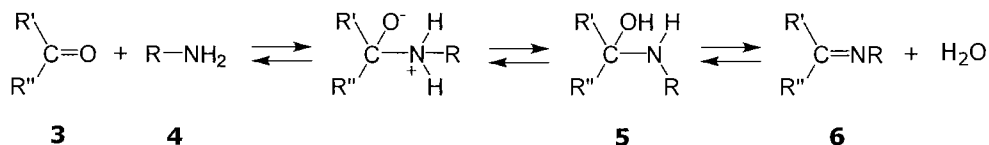
química; el descubrimiento introdujo una nueva familia de compuestos orgánicos reactivos de amplias aplicaciones.

Si bien los compuestos de coordinación con bases de Schiff como ligantes han jugado un papel importante en el desarrollo de la química de coordinación, actualmente su estudio es de interés no solo para esta área pues estos compuestos han encontrado aplicaciones en muy diversos campos tales como la química bioinorgánica, catálisis y magnetoquímica²⁻⁶.

2.2 Propiedades Generales

2.2.1 Método general de síntesis

El método de preparación general de las bases de Schiff (esquema 1) es muy directo y consiste en una reacción de condensación de aminas primarias (**4**) con un precursor carbonílico (**3**)*, usualmente en disolución alcohólica y en algunas ocasiones bajo reflujo^{8, 9}. Esta reacción es reversible, y ocurre gracias a la formación de un intermediario carbinolamina (**5**), obteniéndose generalmente altos rendimientos. La reacción puede ser catalizada por ácidos, sin embargo, generalmente éstos no son requeridos cuando se utilizan aminas alifáticas. El compuesto resultante (**6**) contiene un grupo imina o azometino al cual se le conoce también como base de Schiff.



Esquema 1

Muchos complejos derivados de bases de Schiff se preparan mediante síntesis de hormado, lo cual implica llevar a cabo la reacción de condensación en presencia de un ion metálico. Este es un método muy común en la preparación

* Las figuras 1 y 2 corresponden a los precursores sintetizados y se encuentran en el capítulo de resultados.

de complejos macrocíclicos que presentan este grupo funcional^{3, 5}, en estos casos los metales alcalinotérreos más voluminosos han demostrado ser eficientes en el proceso de hormado. Es importante mencionar que el tamaño de la cavidad del macrociclo es un factor determinante en la elección del ion metálico sobre el cual el macrociclo es hormado.

Por otro lado, las reacciones de transmetalación son procedimientos que han sido exitosamente usadas en la preparación de compuestos de otros iones metálicos con ligantes macrocíclicos, generalmente metales de la tercera serie de transición, desde bario hasta plomo.

2.2.2 Propiedades espectroscópicas generales

Las frecuencias debidas a la vibración de estiramiento del grupo imina (C=N) de la base de Schiff están en el intervalo de 1603-1680 cm^{-1} . La energía de esta vibración es afectada por los diferentes sustituyentes sobre los átomos de C y N. La existencia de esta banda bien definida en un intervalo tan restringido permite la identificación de este grupo por medio de espectroscopia IR.

En general ante la coordinación de un ion metálico, esta banda se desplaza alrededor de 10-15 cm^{-1} hacia frecuencias más bajas con respecto al ligante libre. Cuando se forman complejos dinucleares, la presencia de un segundo metal causa pequeños desplazamientos⁹. Muchas bases de Schiff, como las derivadas de salicilaldehído, presentan otra frecuencia de vibración importante, la de estiramiento C-O del grupo carbonilo adyacente. Esta banda aparece en el intervalo de 1235-1288 cm^{-1} para el ligante libre y también es afectada por la coordinación a un metal; la frecuencia de vibración debida al estiramiento del grupo fenólico $\nu(\text{O-H})$ presente también en este tipo de bases de Schiff, aparece $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ y juega un papel importante para establecer si la desprotonación ocurre o no al coordinarse, posibilitando la formación de un quelato. Las bases de Schiff que contienen grupos OH pueden estar involucradas en la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares, los cuales pueden formar anillos de cinco o seis miembros. Los puentes de hidrógeno involucrados en estos últimos son esencialmente más fuertes que los que se observan en

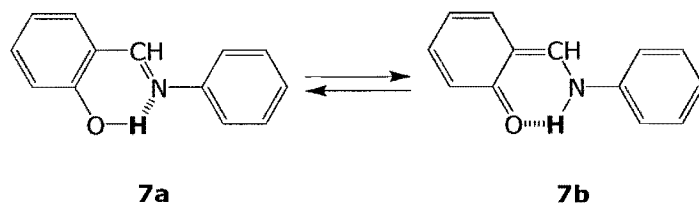
anillos de cinco miembros, lo cual se ha atribuido a la formación de un sistema quasi-aromático⁹.

Los estudios de RMN-¹H son también una herramienta poderosa en la elucidación de características estructurales de las bases de Schiff en disolución y han sido cruciales en el estudio de los tautomerismos ceto-enol y tiona-tiol.

Los espectros de UV-Vis de los compuestos que contienen cromóforos no conjugados se caracterizan gracias a las bandas debidas a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ en el intervalo de 235-272 nm⁸. Sin embargo, la conjugación con grupos alquénlicos o grupos arilo causa grandes cambios en el espectro, ya que las bandas debido a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ que son más fuertes, cubren las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ que son más débiles¹⁰.

2.2.3 Tautomerismo

Las bases de Schiff exhiben un tautomerismo entre las formas enol-imina y ceto-amina, dependiendo del puente de hidrógeno intramolecular¹¹⁻¹³ (esquema 2). Las especies saliciladiminas frecuentemente producen el tautómero enol-imina (**7a**) en disolución. En cambio, las especies de 2-hidroxi-1-naftaldiminas muestran generalmente la forma ceto-amina (**7b**) predominantemente¹⁴. El tautómero dominante, depende del tipo de precursor carbonílico pero no de la estereoquímica de la molécula o del sustituyente sobre el átomo de nitrógeno de la imina. El desplazamiento del equilibrio tautomérico se ve fuertemente afectado por el disolvente. Disolventes próticos y apróticos con constantes dieléctricas altas desplazan el equilibrio hacia el tautómero cetónico. Las investigaciones de este fenómeno se han realizado usando espectroscopía IR, UV y RMN.



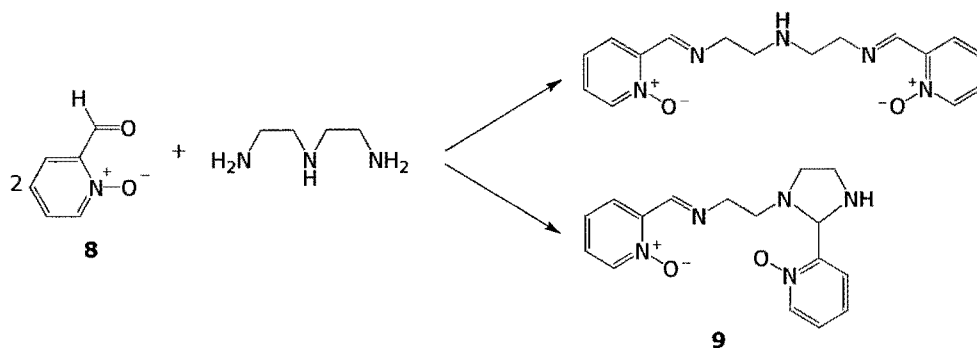
Esquema 2

Las formas fenol-imina y ceto-amina existen en estado sólido. Los análisis estructurales de rayos X muestran que cuando la forma fenol-imina es transformada a la forma ceto-amina, se observa un apreciable incremento en la distancia C=N de 1.317 Å a 1.330 Å, así como un ligero acortamiento de la distancia de enlace C-O de 1.279 Å a 1.263 Å, esto debido a que el tautómero predominante corresponde a la forma ceto-amina¹².

2.2.4 Ataque Nucleofílico Intramolecular

Debido a la mayor electronegatividad del átomo de nitrógeno en la imina (C=N), el átomo de carbono se encuentra con una carga parcial positiva, lo cual lo hace susceptible a ataques nucleofílicos. En las bases de Schiff derivadas de carboxaldehídos o aminas con otros grupos nucleofílicos (-SH o -NH), es posible un ataque nucleofílico intramolecular, dando lugar a la formación de diferentes isómeros de anillos heterocíclicos saturados de cinco y seis miembros que pueden identificarse por espectroscopía de RMN-¹H³. Muchos de estos ejemplos han sido reportados para macrociclos de base de Schiff llevando a la formación de imidazolidinas³. Este fenómeno es responsable de la llamada contracción de la cavidad del macrociclo. Sin embargo, se han descrito pocos ejemplos de ataque nucleofílico intramolecular para bases de Schiff acíclicas.

En las bases de Schiff derivadas de N-óxido-2-piridincarboxaldehído^{3, 15}, y aquellas derivadas de N-óxido-2-piridincarboxaldehído (**8**) con poliaminas (dietilentriamina, trietilentriamina, dipropilentríamina)¹⁶, se observa una isomerización. El esquema 3 muestra los diferentes isómeros que pueden obtenerse de la reacción de (**8**) con dietilentriamina. El producto que contiene un anillo imidazolidina (**9**) fue el que se obtuvo en mayor rendimiento.



Esquema 3

2.3 Bases de Schiff Monodentadas

Existen pocos ejemplos de compuestos con bases Schiff monodentadas. Uno de ellos es el $\text{PhCH}=\text{NMe}$, que actúa como ligante monodentado en complejos de Pd (**10**)⁸, figura 2.2. Otro ejemplo es el $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(=\text{NPh})\text{Ph}$, el cual se coordina a un centro de Ni^{17} .

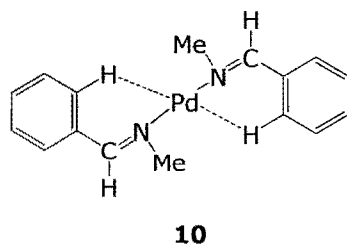


Figura 2.2. Estructura de $\text{PdCl}_2(\text{PhCH}=\text{NMe})_2$, se muestra la coordinación de la imina monodentada.

2.3.1 Donadores NN, NO y NS(Se)

Las bases de Schiff con nitrógeno como átomo donador adicional pueden ser derivadas de la condensación de dialdehídos o dicetonas con una amina en una proporción 1:2; igualmente de la reacción de diaminas con aldehídos o cetonas en proporción 1:2. Alternativamente, pueden prepararse por condensación de piridina-2-carboxaldehído (**11**) o anilina-2-carboxaldehído (**12**) con una amina primaria, figura 2.3. Los ligantes resultantes pueden formar quelatos con

proporciones M:L 1:1 y 1:2⁸. Otros ligantes N-N bidentados, derivados de la 3-acetil-piridina con hidracina se han preparado y caracterizado cristalográficamente¹⁸.

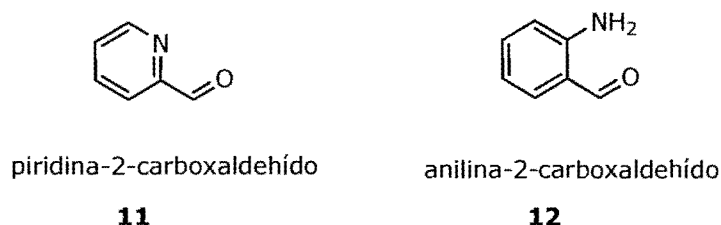


Figura 2.3. Algunos precursores utilizados en la síntesis de bases de Schiff bidentadas N-N.

Las bases de Schiff bidentadas con átomos donadores NO^\dagger se preparan generalmente por condensación de *o*-hidroxi-acetofenonas o salicilaldehídos sustituidos con una monoamina en proporción 1:1 donde en general se observa que el grupo OH se desprotona al coordinarse.

Este tipo de sistemas derivados de salicilaldiminas es muy versátil pues es posible preparar una amplia variedad de ligantes $\text{R}'\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CR}=\text{NR}'')$, modificando los sustituyentes en el anillo aromático (R') y/o (R,R'') en el átomo de C (ó N) del grupo imina (**13**, Figura 2.4). La coordinación con metales M(II) pueden tener diferentes geometrías alrededor del centro metálico dependiendo de los sustituyentes. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado en complejos de Cu(II) y Ni(II)^{19, 20}.

[†] Esta nomenclatura será utilizada para indicar el tipo de átomos donadores presentes en el ligante y se empleará a lo largo de la tesis.

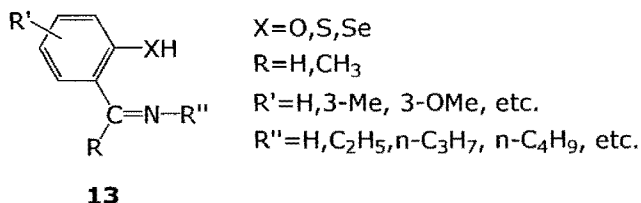


Figura 2.4. Ligante tipo $R'C_6H_3(OH)(CR=NR'')$.

De la misma manera, desde principios de los 90's, se ha tenido mucho interés en los ligantes con ferroceno que contienen bases de Schiff^{21, 22} y se han sintetizado muchos ligantes de este tipo, incluyendo grupos donadores NN y NS.

Los ligantes con grupos donadores NS y NSe han sido preparados a partir de 2-formyl-tio(seleno)-fenol (y derivados), o de tio(seleno)-aldehídos heterocíclicos y diferentes monoaminas²³ (**13**, $X=S,Se$). Cuando la monoamina es 2-aminopiridina, la base de Schiff potencialmente tridentada NNS se comporta como bidentada pues la piridina no participa en la coordinación²⁴.

El entorno de coordinación de los complejos metálicos derivados de N-alquil(aril)iminas de aldehídos tio(seleno) heterocíclicos se ve afectado cuando:

- se sustituye el átomo de oxígeno que se coordina por otro calcógeno,
- por el tamaño del anillo quelato,
- por el volumen de los sustituyentes presentes en los átomos que se coordinan,
- por la presencia de anillos heterocíclicos unidos al metalociclo²³.

De esta manera, se ha encontrado que en complejos tetracoordinados con metales de la tercera serie de transición, el anillo pirazol presente en bases de Schiff estabiliza significativamente estructuras tetraédricas²⁵ (en la esfera de coordinación $MN_2X_2(X=S,Se)$). Además, estas geometrías se pueden obtener por un efecto estérico, al incrementar el tamaño de los sustituyentes unidos al átomo de nitrógeno coordinado.

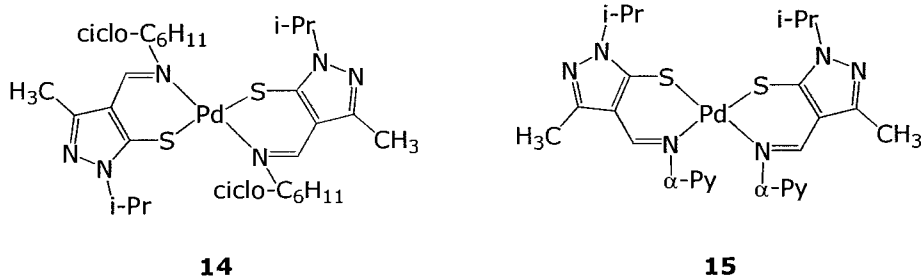


Figura 2.5. Efecto del volumen de los sustituyentes en la geometría de complejos de Pd(II) con bases de Schiff bidentadas NS.

La influencia de los sustituyentes en la geometría del quelato es también evidente en complejos de Pd(II) con una base de Schiff NS bidentada que contiene un grupo voluminoso ciclo-N-C₆H₁₁ (**14**), el cual genera un quelato bidentado con Pd(II)²⁶. El paladio es tetracoordinado y se une a dos azufres y a dos nitrógenos. Los átomos de azufre están en posición *trans*, lo cual es inusual en compuestos que tienen la coordinación MN₂S₂ ya que usualmente prefiere la configuración *cis*²⁷. Esta geometría se explica por la presencia del sustituyente voluminoso ciclo-N-C₆H₁₁, el cual evita la formación de la estructura *cis* debido a los impedimentos estéricos. Por lo tanto, la sustitución de este grupo por uno menos voluminoso como N-Py- α (**15**) da la configuración *cis* esperada en una geometría plana, contrariamente al complejo (**14**), el cual presenta distorsión tetraédrica.

2.3.2 Donadores NP

Los ligantes bidentados iminofosfina *o*-Ph₂PC₆H₄CH=NR (**16**), han sido de interés, estos contienen grupos donadores NP, los cuales son átomos donadores duro y blando respectivamente²⁸⁻³². Estos se preparan mediante una reacción entre 2-(difenilfosfin)benzaldehído y la amina correspondiente (*en*, *pn*, *iPr*, *tBu*, *Ph*, *metilhidracina*)^{29, 32}. La variación de los grupos alquilimino permite la modulación del ambiente estérico alrededor del centro metálico, y esto afecta la reactividad del quelato, como ha sido reportado para la reacción de oxigenación en complejos iminofosfinas de Rh(I)²⁹. Estos ligantes generan complejos bis-quelato en los cuales los átomos donadores P y N se encuentran *trans* uno del

otro, y preferentemente con iones metálicos blandos como Pd(II) y Pt(II), los cuales son buenos precursores en procesos catalíticos^{29, 31-33}.

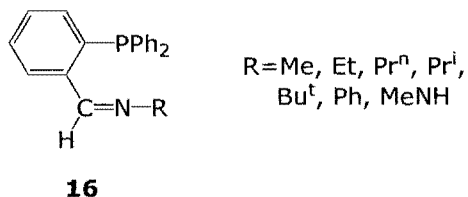


Figura 2.6. Ligante bidentado *o*-Ph₂PC₆H₄CH=NR.

2.4 Bases de Schiff tridentadas

2.4.1 Donadores NO

Existen muchas referencias de ligantes que son resultado de la condensación de dos moléculas de un precursor carbonilo y una molécula diamina. Sin embargo, relativamente pocos ligantes han sido obtenidos de una condensación simple con solo un extremo de la diamina, estos ligantes se conocen como de "media unidad" (**17**). En general, se cree que las reacciones entre β-dicetonas y diaminas alifáticas generan productos de condensación 1:2, obteniendo bases de Schiff simétricas tetradentadas independientemente de la proporción de los dos reactivos³⁴. Para poder obtener el producto de condensación 1:1 ("media unidad") entre una β-dicetona y una diamina alifática con un grupo NH₂ en uno de los extremos sin reaccionar, se requieren condiciones en las que se tenga cuidadoso control de la reacción, como la adición lenta de *acac* a un exceso de *en* (o *pn*)³⁵. Otra manera de obtener la "media unidad" (**17a**), es con la reacción de cantidades equimolares de *acac* con *etilendiamina* en disoluciones muy diluidas. Los mejores resultados se han obtenido en la reacción de una dicetona como *acac* o 2-hidroxiacetofenona con 1,2-diamino-2-metilpropano (**17c**) que posee una amina estéricamente impedida por dos grupos metilo, de esta manera, la reacción ocurre solamente con la amina no impedida.

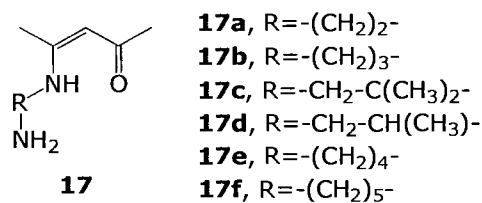


Figura 2.7. Ligante tridentado de "media unidad".

Otra ruta sintética de "media unidad" involucra la hidrólisis parcial de Bases de Schiff tetradentadas. Con este método se han preparado los compuestos derivados de 6-metil-piridina-2-carbaldehído o tiofeno-2-carbaldehído y etilendiamina (**18** y **19**)³⁶.

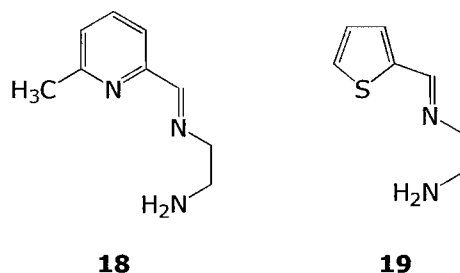
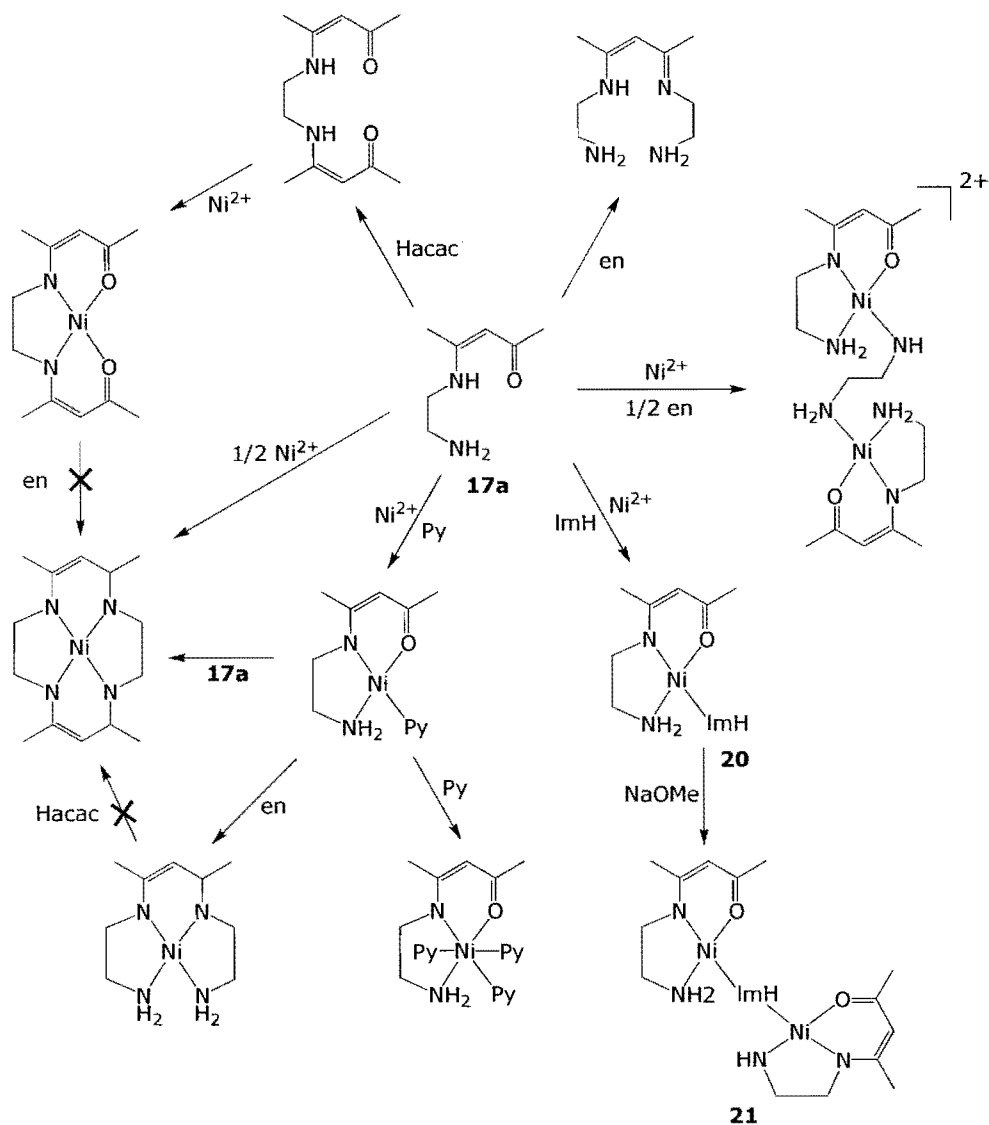


Figura 2.8. Ligantes obtenidos por hidrólisis parcial, derivados de 6-metil-piridina-2-carbaldehído y tiofeno-2-carbaldehído.

Éstas "medias unidades" se pueden emplear para un gran número de caminos de síntesis, tal como se muestra en el esquema 4. Pueden ser usadas como ligantes tridentados o como buenos precursores para la preparación de una gran variedad de bases de Schiff asimétricas tetradentadas por condensación de su grupo amino primario libre con muchos reactivos que contengan grupos carbonilo³⁷.

Las bases de Schiff tridentadas permiten la preparación de complejos con átomos no coordinados útiles para la preparación de complejos homo y heterometálicos. Este es el caso de bases de Schiff asimétricas con grupos imidazol (**20**) con un nitrógeno libre para coordinarse y formar compuestos con un puente imidazol (**21**)³⁸.



Esquema 4

Como ya se mencionó, la formación de "medias unidades" requiere condiciones especiales de reacción, aunque algunos complejos con átomos donadores NNO se obtienen fácilmente si la reacción de condensación se lleva a cabo en presencia de ciertos metales con los reactivos en proporción 1:1:1^{39, 40}. En estos casos factores como el orden de adición de los reactivos son muy importantes. De esta manera, las bases de Schiff resultantes de la condensación

1:1 entre *salal* y *en* o *pn* se han obtenido haciendo reaccionar el $[\text{MoO}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ con *salal* y *en* o *pn*, en lugar de la base de Schiff simétrica tetradentada³⁹. El ligante potencialmente tridentado *ensal* se coordina a Mo sólo a través del oxígeno fenólico y del nitrógeno de la imina.

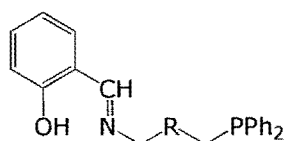
Además, un amplia variedad de complejos de bases de Schiff de "media unidad" se han preparado por medio de la adición *in situ* de la diamina a una disolución etanólica de $\text{VO}(\text{OEt})_3$ seguida por la adición del aldehído o cetona apropiado (*salal*, *salal*-sustituido, u *o*-hidroxiacetofenona).

La reacción 1:1 de *salal* con 2-aminoetilpiridina o 2-(2'-aminoetil)piridina da una base de Schiff potencialmente tridentada NNO^{41} . También se han reportado otros ligantes de bases de Schiff donadores NNN^{42} .

El fenómeno de entrecruzamiento de espín en compuestos de Fe(III), Fe(II) y Co(II) con bases de Schiff tridentadas se ha investigado extensamente⁴³⁻⁴⁵. Los complejos de Fe(III) con grupos donadores $(\text{NNO})_2$ con bases de Schiff tridentadas muestran este fenómeno de entrecruzamiento de espín inducido por temperatura⁴⁶⁻⁵⁰.

2.4.2 Otros donadores

Los ligantes de bases de Schiff tridentadas con átomos donadores NPO, que combinan átomos donadores duros y blandos se han preparado por medio de la reacción de la (aminoalquil)difenilfosfina con *salal*⁵¹ (**22**) (figura 2.10), o por medio de la reacción del 2-(difenilfosfin)benzaldehído con diferentes monoaminas⁵² (**23**), por ejemplo, el 2-aminoetanol (**23a**), el 2-aminofenol (**23b**) y el (R)-2aminobutanol (**23c**); éste últimos genera un ligante quiral. También se ha sintetizado la base de Schiff tridentada con donadores NSO a partir de 2-aminoetanol y 2-(ter-butillitio)benzaldehído. También se han preparado algunos complejos de Ru(II) con ligantes con átomos donadores NPO y NSO⁵².

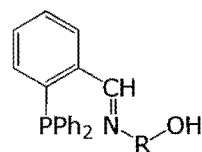


22

22a, R=-CH₂-

22b, R=-(CH₂)₃-

22c, R=*o*-C₆H₄



23

23a, R=-CH₂-CH₂OH

23b, R=*o*-C₆H₄OH

23c, R=CH(CH₃)-CH₂-CH₂OH

Figura 2.9. Bases de Schiff tridentadas con grupos donadores NOP.

La base de Schiff libre (**22b**) sintetizada partiendo de (3-aminopropil)difenilfosfina y *salal* se ha caracterizado con IR, ¹H RMN, ³¹P RMN y difracción de rayos X. Esta es una de las pocas bases de Schiff que ha sido caracterizadas; es neutra, monobásica y contiene tres átomos donadores potenciales. La distancia N···H-O de 2.638 Å indica la existencia de un fuerte puente de hidrógeno entre el nitrógeno de la imina y el hidrógeno del grupo hidroxilo del *salal*, lo cual le da rigidez contribuyendo a una conformación lineal del ligante libre. Este ligante forma complejos con ReO³⁺, cuya estructura fue determinada⁵¹. Para el ligante libre, la geometría alrededor del átomo de fósforo es la de una pirámide trigonal distorsionada, mientras que se presenta una geometría tetraédrica en el complejo. El ligante es suficientemente flexible para torcerse y lograr la coordinación facial.

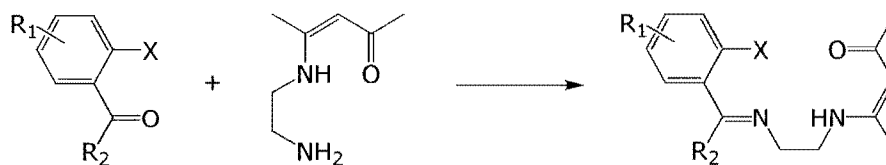
La estructura del ligante libre NPO (**23b**) se ha reportado, y también el modo de coordinación con Co(II) (1:2, M:L). La geometría de la coordinación del Co es pseudo-octaédrica con dos moléculas de ligante arregladas en configuración *fac* con los grupos PPh₂ en la configuración *cis*⁵³. La reacción de 2-(difenilfosfin)benzaldehído con 2-aminobenzotiol para obtener una base de Schiff NPS, lleva a la formación de un anillo tiazol de cinco miembros que no puede formar compuestos estables con los metales de transición.

Las bases de Schiff tridentadas NOS se pueden preparar también por condensación de *salal* con 2-aminotiofenol⁵⁴. Las tiosemicarbazonas tridentadas

con donadores NNS también son conocidas⁵⁵ y la estructura de la base de Schiff libre NNS 2-piridininformamida-3-piperidintiosemicarbazona se ha determinado⁵⁶.

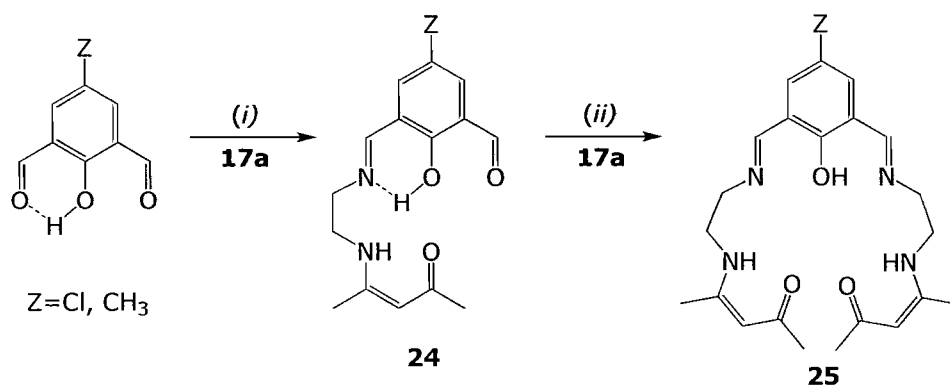
2.5 Bases de Schiff polidentadas

Las bases de Schiff tridentadas derivadas de la monocondensación de diaminas con dicetonas son un buen precursor para la preparación de bases de Schiff asimétricas tetradentadas, esquema 5^{38, 57}, las cuales son sensibles a la naturaleza de los sustituyentes X y R₂. La presencia de un hidrógeno ácido sobre X facilita la reacción, mientras que grupos donadores voluminosos tienen el efecto opuesto. Cuando X=OH el hidrógeno forma un puente de hidrógeno intramolecular con el oxígeno carbonílico, lo que favorece la reacción de condensación y las bases de Schiff tetradentadas se obtienen con buenos rendimientos independientemente del sustituyente R₂ (H, CH₃, C₆H₅). Cuando X=NH₂, la reacción es menos eficiente y solamente se obtiene el derivado con R₂=H.



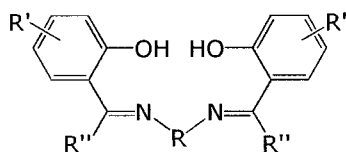
Esquema 5

La formación del puente de hidrógeno intramolecular entre el hidrógeno fenólico y el oxígeno carbonílico en 2,6-diformilfenoles, explica la facilidad del primer paso de condensación (*i*) con una base de Schiff tridentada (“media unidad”) para dar una base de Schiff tetradentada³⁷ (**24**) como se muestra en el esquema 6. Sin embargo, un segundo paso (*ii*) en la reacción que implique la condensación del grupo carbonilo libre con otra molécula de “media unidad” para obtener la base de Schiff binuclear heptadentada (**25**) es más difícil ya que el puente de hidrógeno se forma ahora entre el hidrógeno fenólico y el nitrógeno de la imina y esto hace que la reacción de condensación sea menos favorable.



Esquema 6

Las bases de Schiff simétricas tetradentadas con átomos donadores NNOO (**26**), son probablemente las más comunes, como se muestra en la figura 2.10, especialmente *salen* y *acen*, las cuales han sido ampliamente estudiadas. Estos ligandos muestran una gran tendencia a favorecer sistemas planos, lo cual puede explicarse en términos de una deslocalización electrónica π sobre el ligante tetradentado. En complejos tetracoordinados el ligante es plano, pero tiende a desviarse de la planaridad para dar configuraciones de sombrilla y escalonadas cuando se forman complejos penta y hexacoordinados. Estas conformaciones no planas pueden ser atribuidas a las interacciones estéricas de la base de Schiff con ligandos axiales voluminosos. Los aspectos estructurales de complejos derivados de *salen* y *acen* han sido estudiados⁵⁸ y se encuentran fuera del enfoque de esta tesis.



26

R	R'	R''	Ref.
(CH ₂) ₂	H	H	59
(CH ₂) ₂	3-OMe	H	61
(CH ₂) ₂	5-F	CH ₃	61
(CH ₂) ₃	H	H	61
(CH ₂) ₃	H	CH ₃	61
(CH ₂) ₄	H	H	64
CH(CH ₃)CH ₂	3-Br, 5-NO ₂	H	60
CH ₂	H	H	62
CH ₂	5-Me	H	63
CH ₂	5-OMe	H	63
CH-C ₆ H ₅	H	H	62

Figura 2.10. Ligante de base de Schiff tipo salen donador NNOO. Se presentan diferentes sustituyentes⁵⁹⁻⁶⁴.

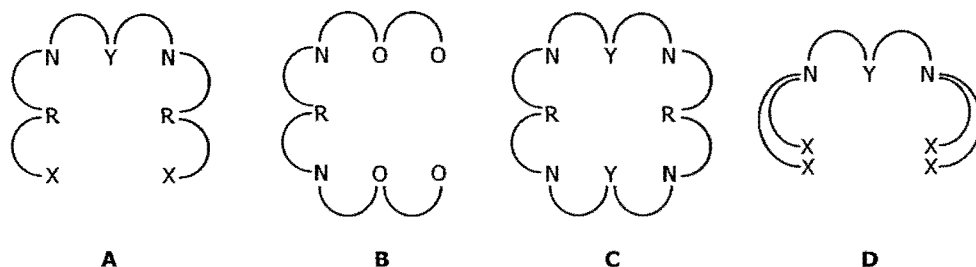
Por otro lado, con respecto a bases de Schiff pentadentadas, se han preparado ligantes con átomos donadores N₃S₂, 2,6-diacetilpiridinbis (tiosemicarabzona), de los cuales se han discutido los distintos modos de coordinación con Zn(II)⁶⁵. De la misma manera se han reportado las bases de Schiff pentadentadas N₃O₂^{66, 67} y el fenómeno de entrecruzamiento de espín ha sido investigado en los complejos de Fe(III) con ligantes de esta naturaleza.

2.6 Sistemas compartimentados y macrocíclicos

Los ligantes binucleantes se pueden dividir en compartimentados y no compartimentados. Los compartimentados son aquellos que contienen un átomo central puente (alcohólico, fenólico, tiofenólico, etc.), que puede coordinarse simultáneamente con dos iones metálicos obteniendo de esta manera complejos dinucleares o polinucleares. Los ligantes no compartimentados son aquellos en los cuales los átomos donadores no están compartidos.

Se pueden obtener diferentes tipos de ligantes (esquema 7) dependiendo de la proporción entre el precursor carbonilo y la diamina empleada en la reacción de condensación. De esta manera, de una condensación [1+2] se obtienen ligantes acíclicos tipo "end-off" (**A**); la condensación [2+1] forma un

ligante acíclico "side-off" (**B**); y la condensación [2+2] da un macrociclo (**C**). Los ligantes del tipo (**D**) son ligantes conocidos como "polypodal ligands" (con brazos colgantes). En la coordinación con diferentes metales, "Y" proporciona un puente endógeno, mientras que un puente exógeno puede ser provisto por un anión mono o bidentado.



Esquema 7

Los ligantes compartimentados son predominantemente bases de Schiff (o compuestos análogos donde el enlace C=N es reducido a CH-NH) derivadas de 2,6-fenoles disustituídos; tiofenoles; 1,3,5-tricetonas; β -cetofenoles; ceto-ácidos o diamino alcoholes y poliaminas⁶⁸. Los ligantes compartimentados de bases de Schiff acíclicos y macrocíclicos, comenzaron a recibir considerable atención a principios de 1990 debido a las propiedades peculiares de sus complejos homo y hetero-di(poli)nucleares, los cuales son de interés en áreas como la magnetoquímica y la química bioinorgánica. Se han publicado muchos reportes de bases de Schiff compartimentadas y macrocíclicas^{3, 5, 14, 68-72}.

3 PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

Aunque se han sintetizado una gran variedad de ligantes de base de Schiff, dentro de la familia de ligantes tridentados, se conoce poco acerca de ligantes con átomos donadores de N, O y P, a pesar de ser esta una clase muy versátil debido a la presencia de átomos donadores tanto duros como blandos.

Nuestro grupo de trabajo tiene especial interés en el estudio de sistemas compartimentados acíclicos y macrocíclicos, por ello es importante el estudio de los ligantes conocidos como de media unidad, que fungen como precursores de este tipo de sistemas.

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de un ligante tridentado con átomos donadores de N, O y P, así como sus modos de coordinación con diferentes centros metálicos. De esta manera, los objetivos de esta tesis son:

- Sintetizar del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil) fenol, con átomos donadores de O, N y P, el cual posee en su estructura un grupo funcional imina, mejor conocido como bases de Schiff.
- Estudiar los modos de coordinación de dicho ligante con diferentes centros metálicos de la 1ª, 2ª y 3ª serie de transición, como Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) y Pt(II), por medio de las siguientes rutas sintéticas propuestas: síntesis directa, síntesis "in situ", síntesis por transmetalación.
- Caracterizar los compuestos obtenidos mediante diferentes técnicas como RMN-¹H, RMN-³¹P{¹H}, IR, espectrometría de masas, análisis elemental, susceptibilidad magnética, UV-Vis y cuando sea posible con difracción de rayos X de monocristal.
- Llevar a cabo un estudio teórico del equilibrio tautomérico presente en ligantes con este tipo de estructuras, para lo cual se empleará un nivel de teoría DFT.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol y el modo de coordinación con cada uno de los centros metálicos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) y Pt(II). De la misma manera se presenta el estudio teórico del equilibrio tautomérico presente en este ligante.

El capítulo se encuentra organizado de la siguiente manera: en la primera parte se muestran y analizan los resultados obtenidos en la caracterización del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol (**L**), así como de los precursores difenilfosfina (**1**) y (2-aminoetil)difenilfosfina (**2**) sintetizados (figura 4.1). La síntesis del ligante se describe en la sección experimental, así como de los precursores utilizados **1** y **2**, los cuales se obtuvieron empleando la metodología descrita en la literatura.

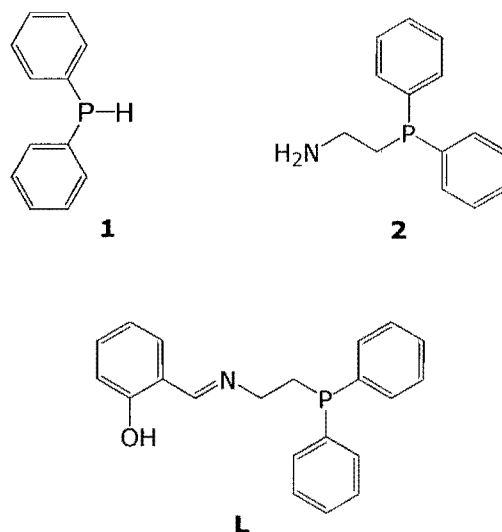
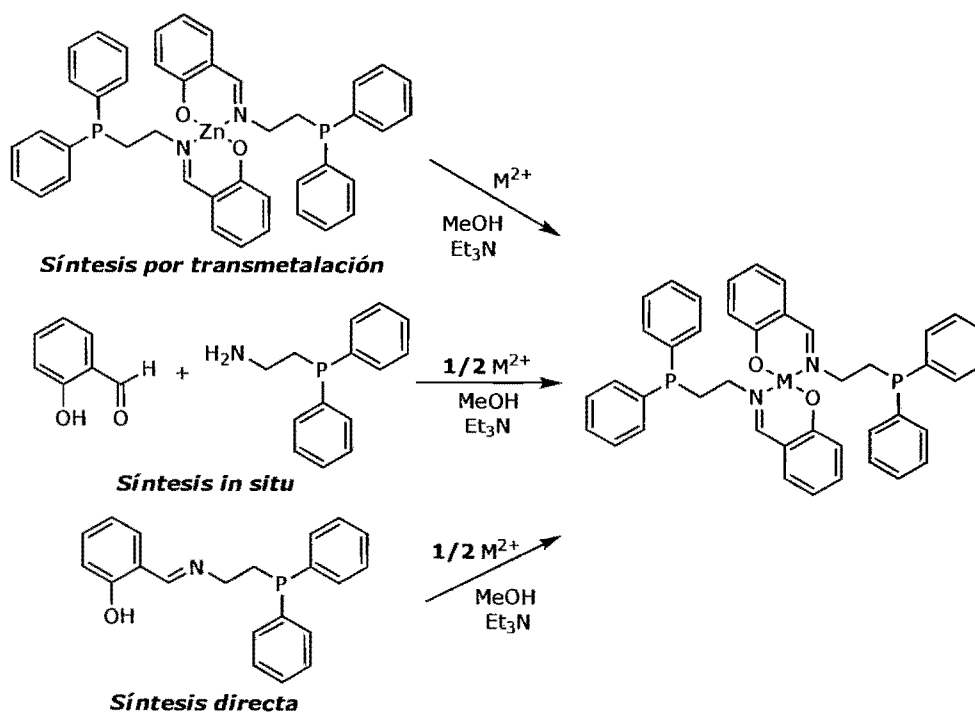


Figura 4.1 Ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol.

El capítulo continúa con un estudio teórico realizado en relación al equilibrio tautomérico entre las estructuras enol-imina y ceto-amina que pueden

presentar las bases de Schiff, con la finalidad de conocer más sobre la reactividad de este tipo de ligantes, de lo cual se habló en la sección 2.2.3.

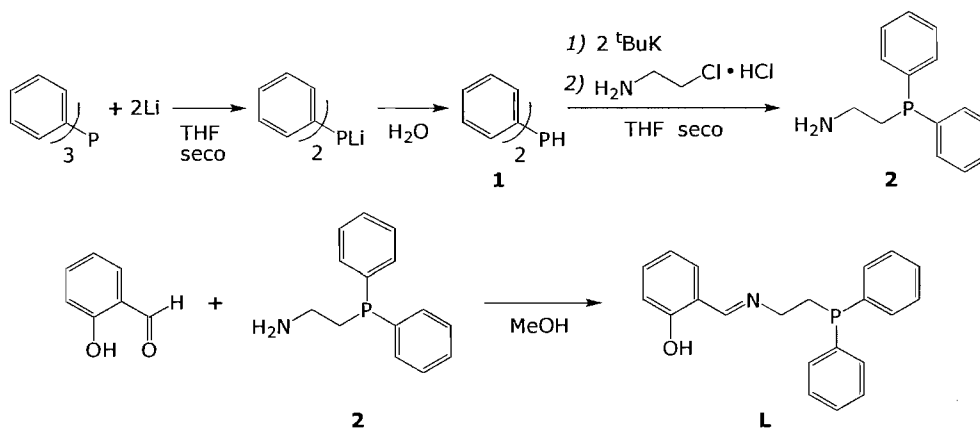
Finalmente, el capítulo termina presentando la caracterización de los compuestos obtenidos al hacer reaccionar el ligante **L** con los iones metálicos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) y Pt(II), de acuerdo a las diferentes rutas de síntesis propuestas, que se ilustran en el esquema 8 y se describen más adelante; analizando y discutiendo los resultados obtenidos para cada complejo.



Esquema 8

4.1 Síntesis del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol

Para la síntesis del ligante **L**, se sintetizó primeramente difenilfosfina (**1**) y a partir de ésta se obtuvo el precursor (2-aminoetil)difenilfosfina (**2**). Posteriormente, el ligante **L**, se sintetizó a partir de salicilaldehído (*salal*) y la (2-aminoetil)difenilfosfina (**2**). La ruta sintética empleada se muestra en el Esquema 9.



Esquema 9

El análisis de esta ruta se presenta en tres partes: síntesis del precursor difenilfosfina (**1**), síntesis de (2-aminoetil)difenilfosfina (**2**) y síntesis del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol (**L**).

4.1.1 Síntesis de difenilfosfina

La síntesis de difenilfosfina se efectuó a partir de trifenilfosfina, en el primer paso de la reacción se lleva a cabo una litiación en la trifenilfosfina de donde se obtiene el difenilfosfuro de litio y como producto adicional se obtiene fenilitio, la litiación se realiza con la finalidad de incrementar el carácter nucleofílico del átomo de fósforo para posteriormente poder realizar una hidrólisis y obtener la difenilfosfina deseada. Otros subproductos finales de esta reacción son hidróxido de litio y benceno que se generan debido a que se agregó un exceso de agua. La

difenilfosfina obtenida es un líquido viscoso incoloro, la cual fue caracterizada con RMN- ^1H y RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

El espectro de RMN- ^1H presenta la señal más característica de este compuesto como un doblete debido al acoplamiento con el átomo de fósforo, el cual aparece en 5.40 ppm con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{HP}} = 218.80 \text{ Hz}$, estos resultados concuerdan con lo reportado en la referencia bibliográfica⁷³. Se observan también señales correspondientes a protones aromáticos entre 7.20 y 7.80 ppm, estas señales aparecen como multipletes que no se resolvieron. El espectro se muestra en la figura 4.2.

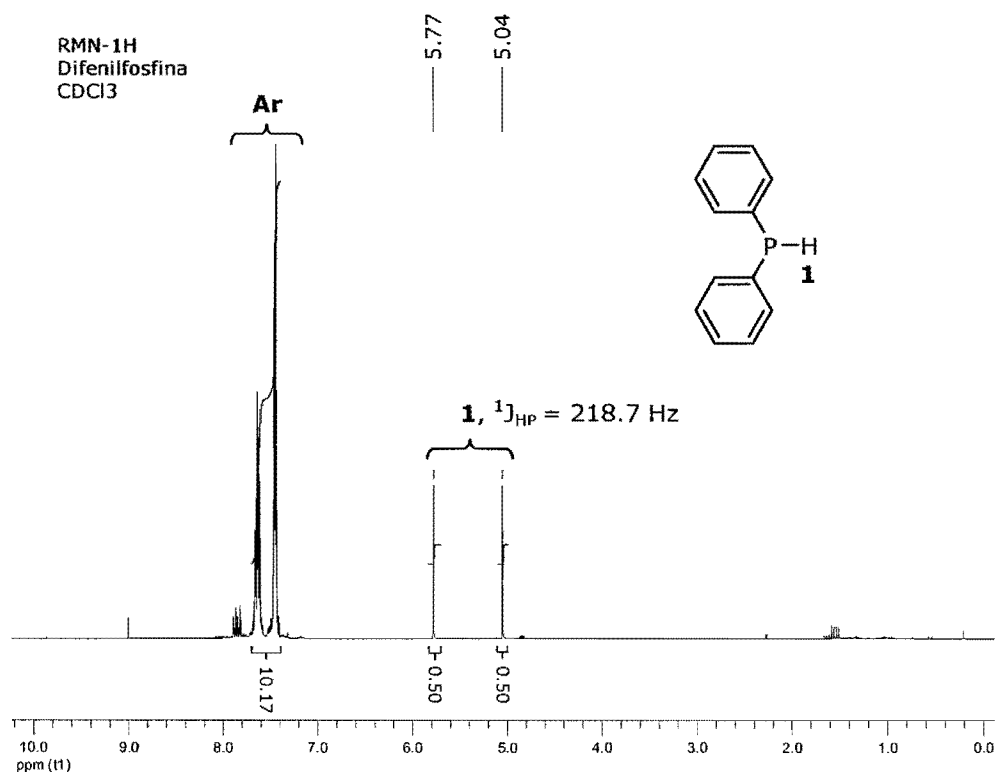


Figura 4.2. Espectro de RMN- ^1H de difenilfosfina.

El espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se muestra en la figura 4.3. En este espectro se puede observar que la señal más intensa corresponde a un singulete en -40.55 ppm que puede ser asignado al fósforo con estado de oxidación 3+,

esto concuerda con la difenilfosfina esperada. Se distingue también la presencia de una pequeña señal en 21.22 ppm que se debe probablemente al fósforo pentavalente (estado de oxidación 5+), esta señal es atribuible a la presencia de una pequeña cantidad de difenilfosfina oxidada.

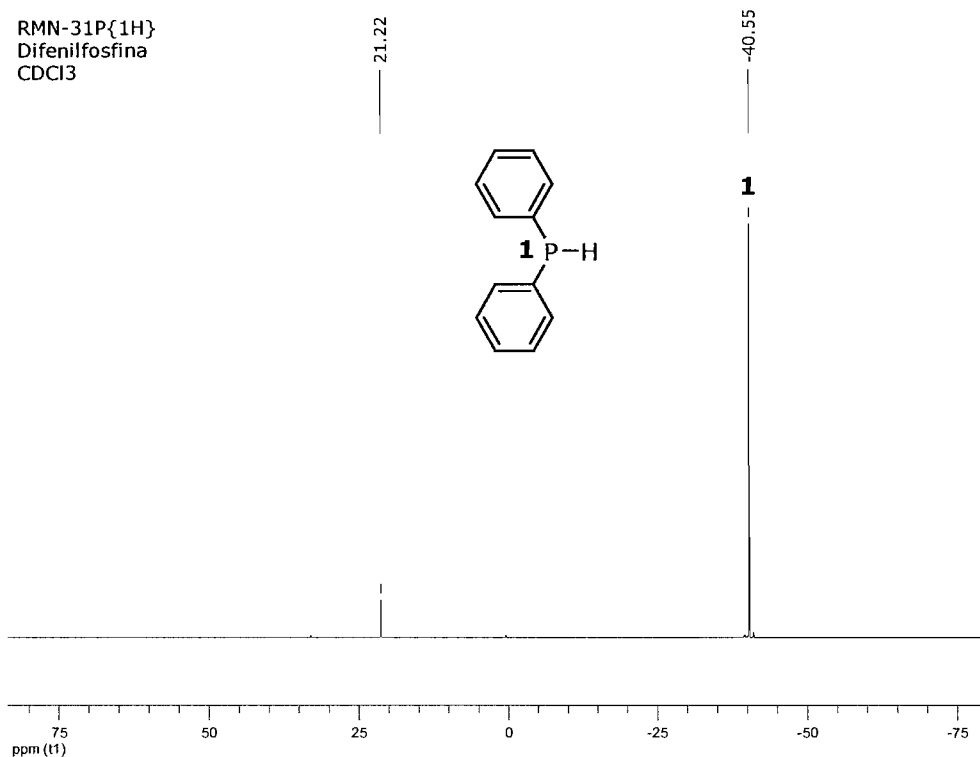


Figura 4.3. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de difenilfosfina.

4.1.2 Síntesis de (2-aminoetil)difenilfosfina

Una vez aislada la difenilfosfina se procede a realizar una reacción ácido-base entre ésta y terbutóxido de potasio a fin de generar difenilfosfuro de potasio. El aislar la difenilfosfina para luego volver a generar el difenilfosfuro es preferible, pues si se intenta realizar la síntesis de la fosfinamina en un solo paso, el rendimiento de la reacción disminuye significativamente.

La reacción ácido-base entre el terbutóxido y la difenilfosfina se efectúa debido a que el terbutóxido es una mejor base que el difenilfosfuro, de esta

manera se extrae el protón de la difenilfosfina con un equivalente de terbutóxido. Un segundo equivalente de terbutóxido se emplea para eliminar el protón ácido presente en el clorhidrato de la cloroetilamina, que de no eliminarse, reaccionaría con el difenilfosfuro regenerando la difenilfosfina. El difenilfosfuro lleva a cabo una sustitución nucleofílica sobre el átomo de carbono unido al cloro y de esta manera se obtiene como producto principal la (2-aminoetil)difenilfosfina y como subproductos se tienen terbutanol y KCl. El producto obtenido es un líquido viscoso incoloro que se caracterizó por RMN-¹H y RMN-³¹P{¹H} ambas obtenidas utilizando CDCl₃ como disolvente.

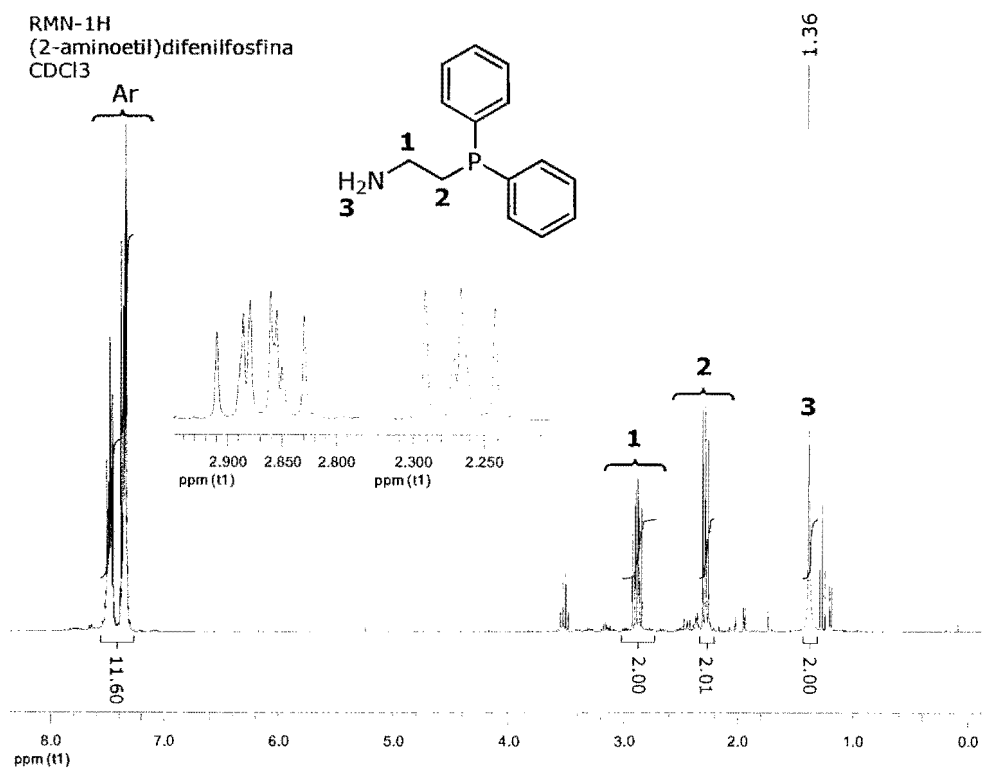


Figura 4.4. Espectro de RMN-¹H de (2-aminoetil)difenilfosfina.

En el espectro de RMN-¹H (figura 4.4), se puede observar un singulete con un desplazamiento de 1.36 ppm que integra para dos protones atribuible al

grupo NH₂, adicionalmente se observan dos señales múltiples, una centrada en 2.26 ppm con integral para dos protones que corresponde al CH₂ unido al fósforo y la otra centrada en 2.85 ppm con integral para dos protones que corresponde al CH₂ unido a nitrógeno, esta aparece más desplazada a campo bajo ya que el nitrógeno es más electronegativo que el fósforo. Se observan también señales correspondientes a protones aromáticos entre 7.20 y 7.60 ppm que integran para ~11 protones (en esta región también se encuentra la señal de disolvente). Finalmente, se pueden observar señales de menor intensidad atribuibles al éter etílico empleado en la purificación del producto, estas aparecen en 1.24 y 3.50 ppm.

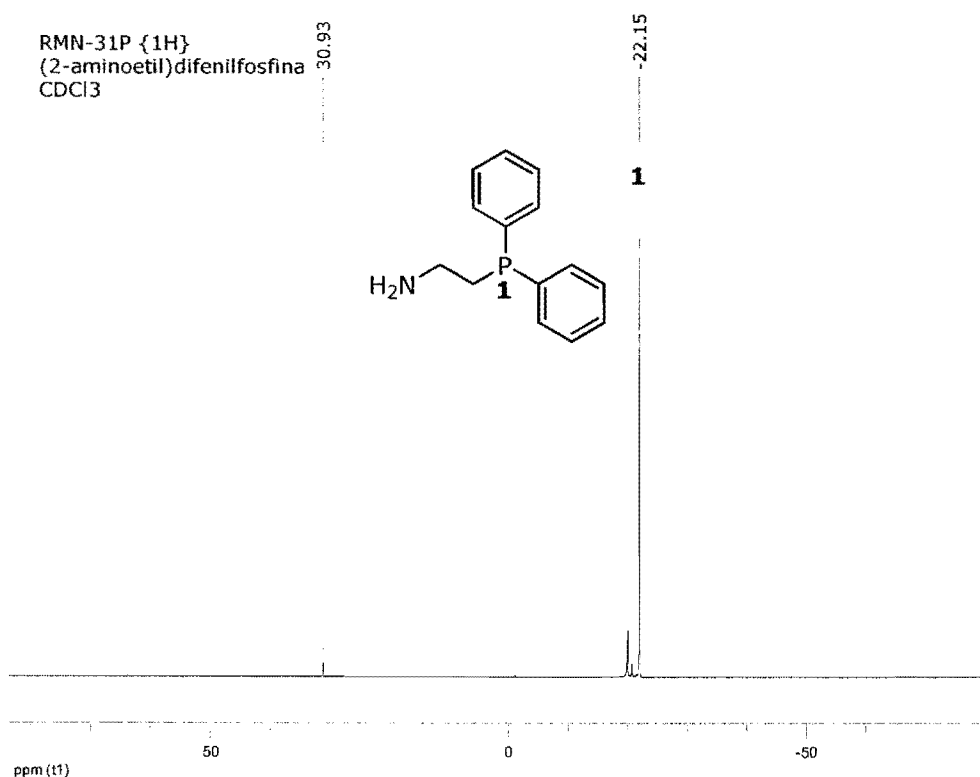


Figura 4.5. Espectro de RMN-³¹P{¹H} de (2-aminoetil)difenilfosfina.

En la figura 4.5 se presenta el espectro obtenido de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, en el cual se observa un singulete con un desplazamiento de -22.15 ppm que confirma la presencia del producto, se observa además una pequeña señal en 30.93 ppm debida a la presencia de un poco de producto oxidado. La caracterización realizada está de acuerdo a lo reportado en la literatura para este compuesto⁷⁴.

4.1.3 Síntesis del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol

La síntesis del ligante **L** y de ligantes análogos se encontró reportada en la literatura⁵³, sin embargo los metales utilizados para la coordinación con el ligante, difieren de los que fueron utilizados en este trabajo de tesis.

La síntesis de **L** consiste en una reacción de condensación en un solo paso entre el salicilaldehído y la (2-aminoetil)difenilfosfina sintetizada (**2**), en medio metanólico a temperatura ambiente. En esta reacción la amina actúa como nucleófilo, atacando al carbono del carbonilo que presenta una carga parcial positiva debido a que se encuentra deficiente en electrones, esto conduce a la formación del intermediario carbinolamina (**5**, ver sección 2.2.1), para posteriormente llevar a la formación de la imina con liberación de agua. La síntesis de este ligante da como producto un sólido amarillo, la caracterización de este compuesto fue realizada por IR, RMN- ^1H , RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, CG-Masas, AE, UV-Vis y Rayos-X.

En el espectro de IR que se muestra en la figura 4.6, se observa claramente que la señal más intensa corresponde a la vibración de la imina $\nu(\text{C}=\text{N})$ en 1632 cm^{-1} , otra frecuencia de vibración importante es la de C-O, la cual aparece en 1281 cm^{-1} con intensidad intermedia. Otras bandas asignadas son las vibraciones de metilenos que aparecen entre $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, las bandas de $\nu(\text{C-H})$ de grupos aromáticos por arriba de 3000 cm^{-1} , la banda de $\nu(\text{O-H})$ en 3433 cm^{-1} , la cual se observa poco intensa debido probablemente a la presencia del puente de hidrógeno que se forma con el nitrógeno de la imina y finalmente vibraciones que aparecen alrededor de $690\text{-}760\text{ cm}^{-1}$, estas vibraciones de acuerdo a lo reportado en la literatura, son debido a patrones de sustitución en la fosfina⁷⁵.

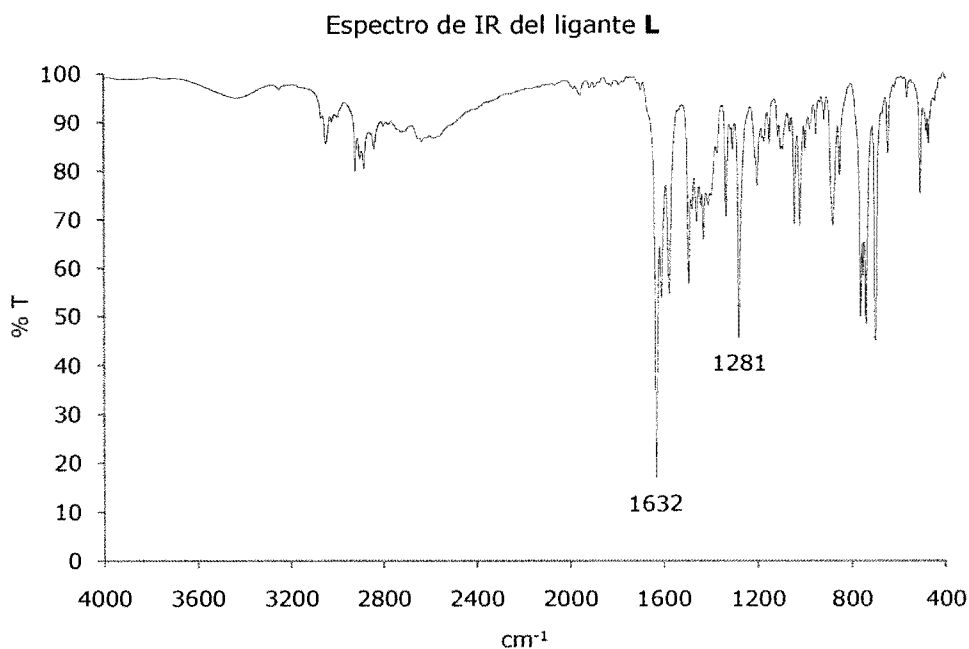


Figura 4.6. Espectro de IR del ligante (L) 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol.

En la figura 4.7 se muestra el espectro de RMN-¹H obtenido en CDCl₃. En el espectro se observa un singulete en 8.27 ppm con integral para un protón, asignado al hidrógeno sobre el carbono sp² de la imina. Se observan también multipletes en 2.49 y 3.70 ppm correspondientes a los metilenos unidos a fósforo y nitrógeno respectivamente, ambas señales con integral para 2 protones. Los protones aromáticos se observan como un conjunto de señales entre 6.70 y 7.60 ppm con integral para ~16 protones, este valor es más alto al esperado (14 H aromáticos), sin embargo se debe tomar en cuenta que en este desplazamiento también aparecen los protones del cloroformo por lo que es de esperar que el valor de la integral sea mayor. Se distingue también un singulete en 1.55 ppm cuya integral es cercana a un protón, esta señal por su desplazamiento se atribuye a la presencia de agua en la muestra ya que de acuerdo a la estructura no se espera otra señal que integre para un protón. Otra señal que hay que considerar es la debida al grupo -OH, la cual no se observa

ya que la ventana del espectro fue cortada en 9.0 ppm, sin embargo en el capítulo de anexos se incluye otro espectro del ligante en donde se puede apreciar que la señal del -OH aparece con un desplazamiento de 13.26 ppm (figura 8.1).

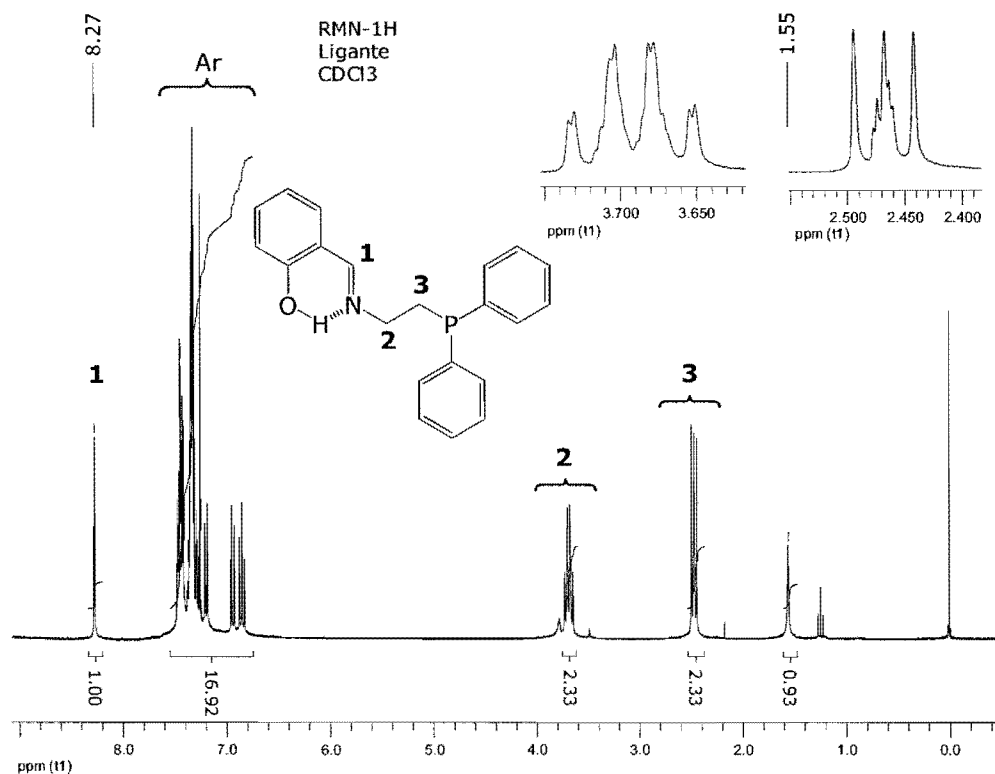


Figura 4.7. Espectro de RMN-¹H del ligante (L) 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol.

En el espectro de ³¹P{¹H}-RMN del ligante L (figura 4.8) obtenido igualmente de CDCl₃ se observa como única señal un singulete con un desplazamiento de -20.10 ppm, esta señal confirma la formación del ligante deseado y debido a que no se observan más señales en el espectro es posible suponer que el lote sintetizado no contiene subproductos de oxidación del ligante. Esto es importante ya que nos habla de la estabilidad del ligante libre ante la oxidación.

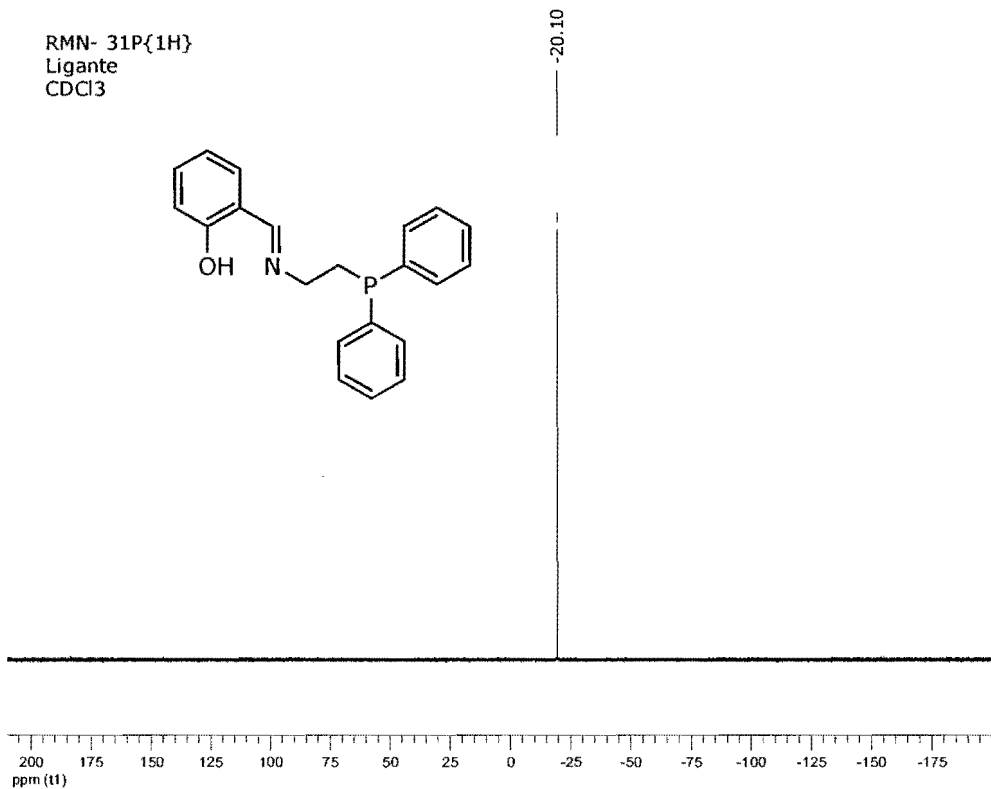


Figura 4.8. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del ligante (**L**) 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol.

A partir del análisis realizado por CG-Masas se determinó que el ligante aparece a los 594.132 s (9.9 min). El espectro de masas obtenido mediante impacto electrónico se presenta en la figura 4.9, en donde se observa que aparece un fragmento en 333 m/z que se asignó al ión molecular (L^+), este fragmento concuerda con el peso molecular del ligante **L** $\{\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NOP}\}=333.36$ g/mol. El pico base y otros fragmentos se encuentran asignados también en el espectro.

Peak True - sample "OT2555_KM3:1", peak 1, at 594.132 s

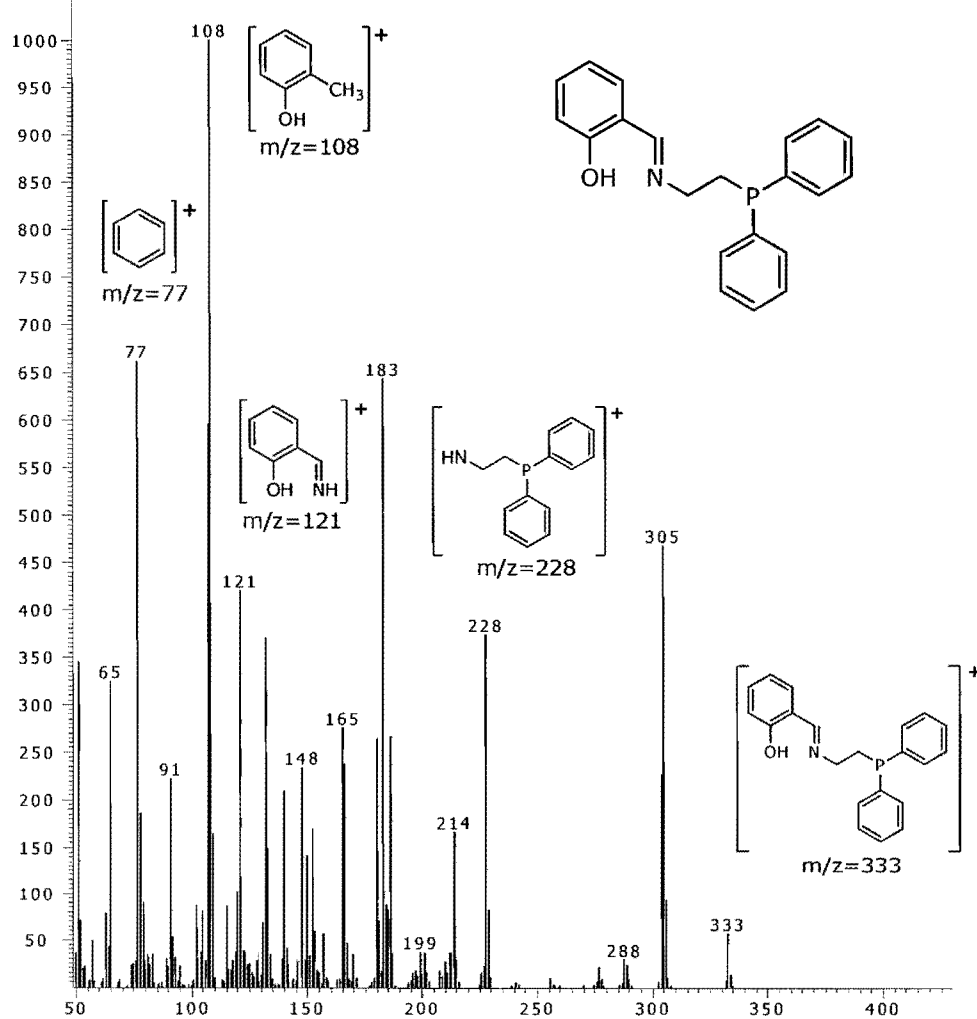


Figura 4.9. Espectro de Masas del Ligante L.

El análisis elemental del ligante, realizado para C, H y N se presenta en la tabla 1. Los resultados obtenidos concuerdan con una composición $C_{21}H_{20}NOP$, la cual corresponde al ligante libre, los porcentajes de error obtenidos para los tres elementos se encuentran por debajo del 1%.

Tabla 1. Resultados de análisis elemental obtenidos para el ligante libre L.

Elemento	% Esperado	% Obtenido	% Error
C	75.66	76.36	0.92
H	6.04	6.05	0.20
N	4.20	4.20	0.00

Los espectros de UV-Vis fueron obtenidos en diclorometano, para obtener los coeficientes de extinción molar (ϵ) se realizó una serie de diluciones, y con las bandas observadas en cada una de las concentraciones a determinada longitud de onda (λ), se realizó una gráfica de absorbancia en función de la concentración para realizar una regresión lineal de acuerdo al modelo de Lamber-Beer ($A = \epsilon C l$), a partir de éste se obtiene directamente de la pendiente el valor de ϵ para cada máximo en el espectro (el mismo procedimiento se realizó para los espectros de UV-Vis de los demás compuestos). En los espectros es posible observar la presencia de cuatro máximos, de acuerdo a la longitud de onda a la cual aparecen tres de ellos se encuentran en la región de UV (λ_1 , λ_2 y λ_3) y otro en la región del visible muy cercano a la región del UV (λ_4), los espectros se presentan en las figuras 4.10 y 4.11 respectivamente, en los cuales se muestran todas las concentraciones realizadas. Se asignó el tipo de transición observada de acuerdo al valor obtenido de ϵ , los resultados se muestran en la tabla 2.

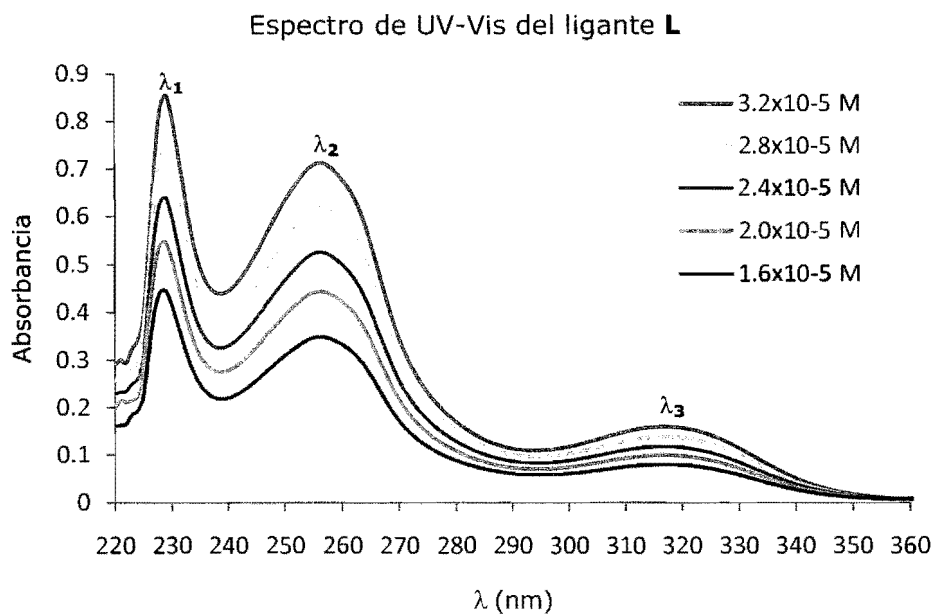


Figura 4.10. Espectro de UV-Visible del ligante **L** de 220 a 360 nm.

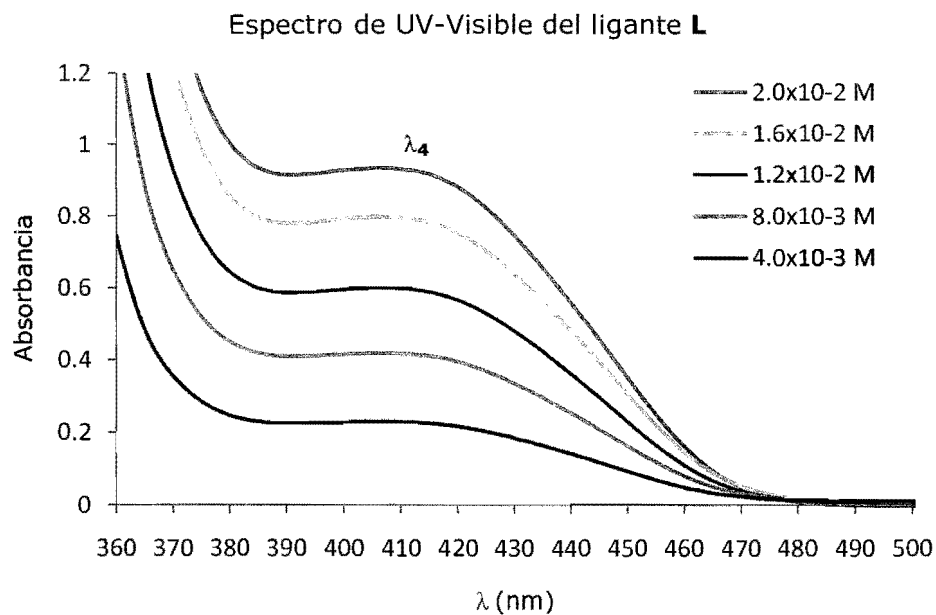


Figura 4.11. Espectro de UV-Visible del ligante **L** de 360 a 500 nm.

Tabla 2. Valores de λ , ϵ y transiciones asignadas para el espectro de UV-Vis del ligante L obtenido en CH_2Cl_2 .

λ (nm)	ϵ ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Transición
$\lambda_1=229$	26 900	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_2=256$	22 100	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_3=317$	4 900	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_4=406$	48	$n \rightarrow \pi^*$

Los valores del coeficiente de extinción molar (ϵ) observados para las transiciones λ_1 , λ_2 y λ_3 son muy altos, lo que sugiere que estas transiciones son del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ que en general son muy intensas y ocurren frecuentemente en la región ultravioleta del espectro. Por otro lado se observa que $\lambda_4=406$ nm tiene un valor de ϵ muy pequeño ($48.0 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) por lo que la transición en comparación con las anteriores es mucho menos intensa y nos lleva a pensar que corresponde a una transición del tipo $n \rightarrow \pi^*$, siendo esta la responsable de la coloración amarilla en el producto ya que parte de la absorción se encuentra dentro de la región del visible del espectro electromagnético.

La caracterización descrita hasta el momento nos da evidencias de la presencia de la imina que se observa por IR, la composición del ligante por AE y espectrometría de masas, la estructura del mismo por RMN- ^1H y RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, que sugiere que la estructura obtenida principalmente corresponde al tautómero enol-imina debido a que fue posible detectar la presencia de la señal del $-\text{OH}$ en RMN- ^1H .

Finalmente, para completar el análisis del ligante, fue posible obtener cristales de la calidad adecuada mediante una evaporación lenta de hexano para realizar la caracterización con difracción de rayos X, de donde se obtuvo la estructura que se muestra en la figura 4.12. Con estos resultados se confirma la descripción hecha anteriormente del ligante, sugiere que la estructura favorecida es el tautómero enol-imina basándose en las distancias de enlace obtenidas

principalmente para los enlaces C=N (1.265 Å) y C-O (1.347 Å), así como en las distancias del puente de hidrógeno observado O-H (0.876 Å) y H...N (1.788 Å), estas distancias se muestran en la tabla 3, donde se hace una comparación entre las distancias de enlace que se obtuvieron y algunas distancias promedio reportadas⁷⁶ de acuerdo a cada tipo de enlace.

De esta forma es posible decir que la estructura determinada corresponde al tautómero enol-imina, la cual tiene un puente de hidrógeno intramolecular entre el oxígeno fenólico y el nitrógeno de la imina.

En la sección posterior se hace una descripción teórica del equilibrio tautomérico en el ligante y en las secciones posteriores se analizan sus propiedades en la coordinación frente a diferentes centros metálicos.

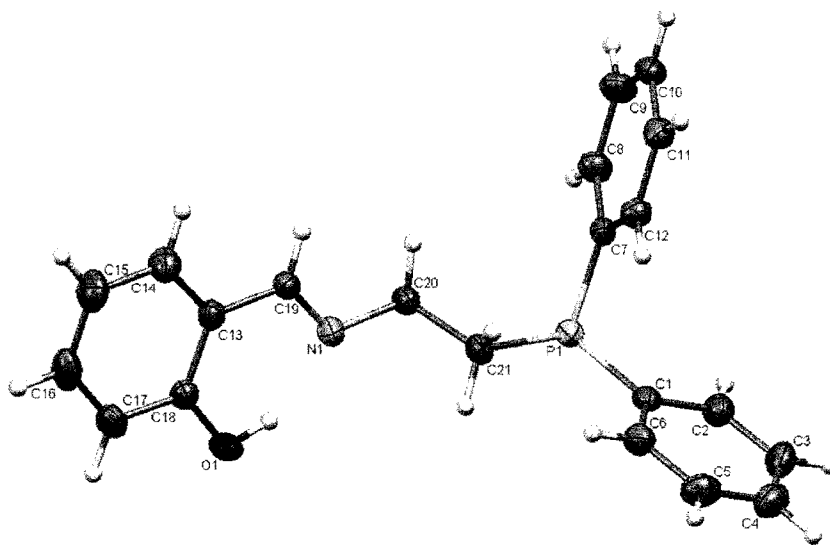


Figura 4.12. Estructura de Rayos X obtenida para el ligante libre **L**.

Tabla 3. Distancias de enlace mas importantes obtenidas para el ligante.

Enlace	Distancias obtenidas (Å)
C(19)-N(1)	1.265 (17)
C(18)-O(1)	1.347 (17)
O-H	0.876
H...N	1.788
C(21)-P(1)	1.841 (14)
C(1)-P(1)	1.834 (12)

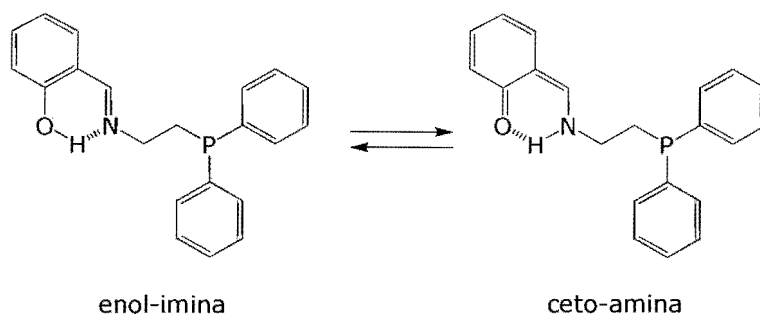
Tabla 4. Distancias de enlace reportadas para algunos tipos de enlace presentes en el ligante L.

Enlace	Distancias reportadas ⁷⁶ (Å)
C=N	1.279
C-O	1.364
O-H	0.969
H...N	1.900
C(sp ³)-P	1.857
C(sp ²)-P	1.837

4.2 Estudio teórico del equilibrio tautomérico presente en el ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol

Con la finalidad de profundizar en el comportamiento de las bases de Schiff, y en particular del ligante presentado anteriormente **L**, se realizó un estudio teórico en el cual se determinó la curva de energía potencial del equilibrio tautomérico para este sistema. Los cálculos se realizaron mediante el programa Gaussian 03W⁷⁷, utilizando un nivel de teoría DFT usando el funcional B3LYP que combina el funcional de Becke⁷⁸ como corrección al intercambio y el funcional de correlación no local de Lee, Yang y Parr⁷⁹, se utilizó una base 6311++G(d,p) en todos los casos. De esta manera se pretende observar cuál es la estructura tautomérica que se encuentra favorecida para el ligante en estudio. Igualmente se pretende observar cómo afecta la presencia del puente de hidrógeno intramolecular observado en este tipo de estructuras sobre la estabilidad de los dos tautómeros posibles.

El fenómeno de tautomerismo se describió previamente en la sección 2.2.3. El ligante sintetizado **L** puede presentar este equilibrio entre los tautómeros enol-imina y ceto-amina como se ilustra en el Esquema 10.



Esquema 10

Para encontrar la estructura de menor energía, se llevó a cabo una optimización de la geometría de los dos tautómeros y del estado de transición, y con los resultados obtenidos se construyó el perfil de energía para el equilibrio tautomérico del ligante **L**, la gráfica se muestra en la Figura 4.13.

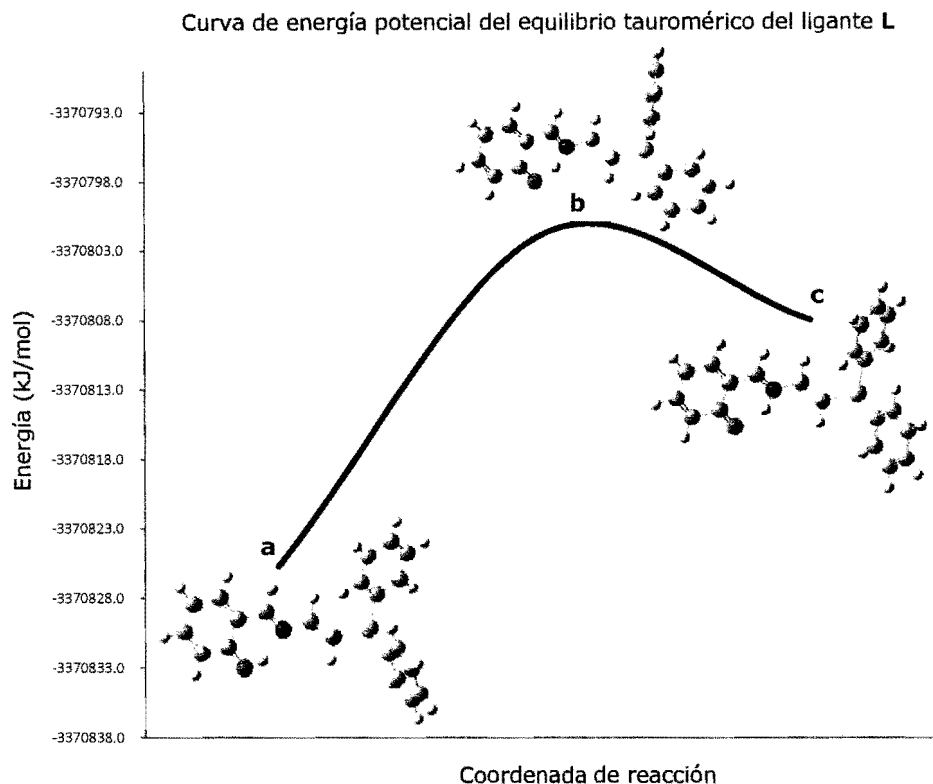


Figura 4.13. Curva de energía potencial del equilibrio tautomérico enol-imina y ceto-amina del ligante.

Se encontró que la diferencia de energía entre los tautómeros enol-imina (**a**) y ceto-amina (**c**) es de 17.750 kJ/mol estabilizándose la forma enol-imina (**a**). De la misma manera se determinó a partir del estado de transición que la energía necesaria para pasar del tautómero enol-imina (**a**) al tautómero ceto-amina (**c**) es de 23.945 kJ/mol, esta barrera de energía es pequeña, sin embargo considerando el tipo de interacción que se tiene es considerable y se encuentra dentro del orden esperado. En la tabla 4, se presentan las diferencias de energía en Ha y kJ/mol obtenidas para cada estructura.

La presencia del puente de hidrógeno es una característica que podemos observar en las estructuras **a** y **c**, OH...N en el caso del tautómero enol-imina (**a**) y O...HN en el caso del tautómero ceto-amina (**c**), para poder determinar qué

tanto influye esta interacción en la estabilidad de cada estructura se calcularon las energías de los tautómeros sin la presencia del puente de hidrógeno (**d** y **e**), los resultados se incluyen en la tabla 5 y las estructuras en la figura 4.14.

Tabla 5. Diferencias de energía de la optimización de las diferentes estructuras del ligante.

Estructura del ligante	ΔE (Ha)	ΔE (kJ/mol)
enol-imina (a)	-	-
TS (b)	0.009	23.945
ceto-amina (c)	0.007	17.750
enol-imina sin puente H (d)	0.022	57.298
ceto-amina sin puente H (e)	0.027	71.306
rayos X (f)	0.384	1007.457

* Con respecto al tautómero enol-imina (**a**).

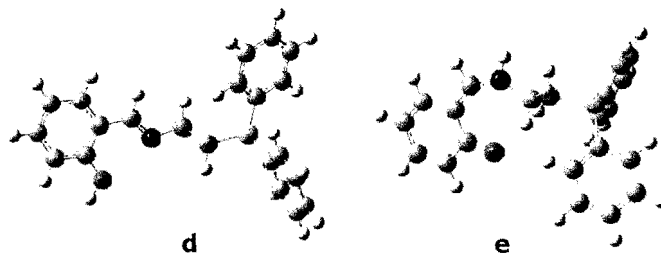


Figura 4.14. Estructuras de los tautómeros sin interacción por puente de hidrógeno.

A partir de estos cálculos es posible argumentar que la presencia del puente de hidrógeno tiene un efecto de estabilización en las estructuras de los dos tautómeros, ya que sin la presencia de esta interacción, el tautómero enol-imina (**d**) tiene una diferencia de energía de 57.298 kJ/mol con respecto al tautómero enol-imina (**a**).

Finalmente, empleando las coordenadas obtenidas de la determinación estructural del ligante (**f**, figura 4.12) se calculó la energía del sistema con la intención de compararla con la que se obtuvo a partir de la optimización de la estructura. El resultado se muestra en la tabla 5, en donde podemos observar que la energía que se obtiene a partir de los datos cristalográficos (**f**) se encuentra por encima de la energía obtenida al optimizar la geometría para la estructura (**a**), esto significa que la estructura de menor energía es distinta (con una energía generalmente más chica) que la experimental. Para tener un mejor parámetro de comparación, se analizaron las distancias de enlace entre la geometría obtenida por optimización y la obtenida de rayos X. En la tabla 6 se muestran las distancias promedio de enlace (DP) para cada tipo de enlace presente en el ligante, se determinaron además las desviaciones estándar (DE), el error promedio sin signo, MUE (siglas en inglés de *Mean unsigned error*), que está definido como el promedio de las desviaciones absolutas de los valores calculados y los obtenidos de rayos X y el porcentaje de error promedio (%EP).

Tabla 6. Comparación de las distancias de enlace obtenidas por DFT/B3LYP y rayos X para cada tipo de enlace de la estructura **a** del ligante.

Enlace	DP _{DFT}	DP _{RX}	DE _{DFT}	DE _{RX}	MUE	%EP
C(sp ²)-H	1.085	0.930	0.004	0.000	0.155	0.161
C(sp ³)-H	1.096	0.970	0.002	0.000	0.126	0.128
C(sp ²)-C(sp ²)	1.401	0.000	0.015	0.027	0.027	0.023
C(sp ³)-C(sp ³)	1.534	1.525	-	-	0.009	0.007
C(sp ²)-O	1.342	1.347	-	-	0.005	0.004
O-H	0.994	0.876	-	-	0.118	0.126
C(sp ²)-N	1.281	1.265	-	-	0.016	0.014
C(sp ³)-N	1.456	1.453	-	-	0.003	0.002
N...H	1.741	1.788	-	-	0.047	0.035
C(sp ³)-P	1.874	1.841	-	-	0.033	0.025
C(sp ²)-P	1.856	1.833	0.001	0.001	0.023	0.017

DP(Distancia promedio), DE(Desviación estándar), MUE("Mean unsigned error"), EP(Error promedio). La base utilizada fue 6-311++G(d,p).

A partir de los resultados de las desviaciones estándar podemos observar que los resultados tienen una desviación mínima con respecto al valor promedio de acuerdo a cada tipo de enlace, el valor de cero obtenido en las distancias C(sp²)-H y C(sp³)-H de la estructura de rayos X se debe a que el método empleado no refina la posición de los átomos de hidrógeno, su posición es asignada simplemente en función del átomo al cual se encuentra unido, por lo cual no existe una variación. Los valores de MUE también son pequeños lo que nos dice que los resultados obtenidos de la optimización no se desvían demasiado de los resultados obtenidos experimentalmente y que el cálculo estima correctamente cuál es el tautómero que se obtendrá preferencialmente.

De esta forma el cálculo de la energía utilizando la teoría de funcionales de la densidad puede ayudar a estimar de manera adecuada el tautómero que se obtiene preferentemente en este tipo de estructuras y concuerda con lo observado experimentalmente, esto se confirma ya que la geometría obtenida por optimización utilizando el funcional B3LYP concuerda con la estructura obtenida experimentalmente con difracción de rayos X.

4.3 Síntesis de los compuestos de coordinación de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) y Pt(II) con el ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol

Como se mencionó anteriormente, la síntesis de los complejos se realizó empleando tres rutas diferentes para evaluar a partir de cuál de ellas se obtienen mejores resultados, estas rutas de síntesis se ilustraron previamente en el esquema 8 y se puntualizan a continuación:

- *Síntesis directa.* El ligante libre que fue aislado se hizo reaccionar con la sal metálica correspondiente.
- *Síntesis in situ.* Se genera el ligante en el medio de reacción a partir de la condensación entre el salicilaldehído y la fosfinamina y posteriormente se adiciona la sal metálica correspondiente.
- *Síntesis por transmetalación.* El compuesto de interés se genera a partir de una reacción de intercambio metálico haciendo reaccionar al

compuesto de ZnL_2 (previamente sintetizado), con una sal metálica del ion que nos interesa introducir, ocurriendo un intercambio del metal.

En la tabla 7, se presentan los resultados de los rendimientos obtenidos con cada tipo de síntesis realizado así como el color que presentaron.

Tabla 7. Rendimientos de las síntesis realizadas para cada uno de los compuestos de coordinación.

Tipo de reacción	Centro metálico (M:L)	Rendimiento %	Color
Síntesis directa	<i>Zn (1:2)</i>	94.4	amarillo claro
	<i>Cu (1:2)^a</i>	41.4	verde
	<i>Cu (1:2)</i>	82.2	verde
	<i>Ni (1:2)^b</i>	75.6	naranja
	<i>Ni (1:2)^c</i>	80.0	verde
	<i>Co (1:2)</i>	93.2	verde oscuro
	<i>Pd (1:1)</i>	95.2	amarillo
	<i>Pt (1:1)</i>	75.4	amarillo claro
Síntesis <i>in situ</i>	<i>Zn (1:2)</i>	55.4	amarillo claro
	<i>Cu (1:2)</i>	69.2	verde
	<i>Ni (1:2)</i>	86.0	naranja
	<i>Co (1:2)</i>	90.1	verde oscuro
Síntesis por transmetalación	<i>Cu (1:2)</i>	63.3	verde
	<i>Ni (1:2)</i>	77.0	naranja
	<i>Co (1:2)</i>	89.3	verde oscuro

^aSíntesis hecha bajo N_2 .

^bCompuesto obtenido a partir de $Ni(NO_3)_2$.

^cCompuesto obtenido a partir de $Ni(CH_3COO)_2$.

En general, la ruta en la que se obtienen mejores rendimientos es la de síntesis directa, a excepción del compuesto de cobre en atmosfera de nitrógeno y del cual se hablará más adelante. Las tres rutas se probaron con los metales

de la primera serie de transición (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)), mientras que para los compuestos de Pd(II) y Pt(II) se intentó únicamente la síntesis directa debido a que fue la que tuvo mejores rendimientos para los demás compuestos. A continuación se presentan los resultados de la caracterización de los compuestos obtenidos.

4.3.1 Síntesis del compuesto de zinc

La síntesis del compuesto de Zn(II) se realizó con una proporción metal:ligante de 1:2 (ZnL_2). La caracterización se llevó a cabo mediante IR, RMN- 1H , AE, Masas, UV-Vis y rayos X. En la figura 4.15 se presenta el espectro de IR obtenido de este compuesto.

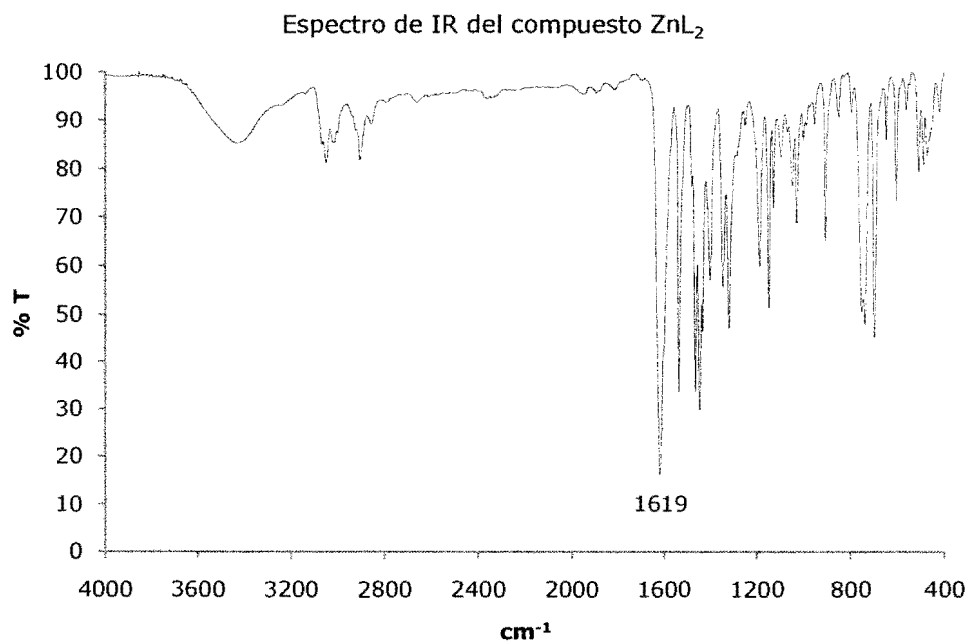


Figura 4.15. Espectro de IR del compuesto ZnL_2 .

En este espectro podemos observar la presencia de una banda en 1619 cm^{-1} que puede asignarse a la vibración $\nu(C=N)$, lo que indica la presencia de la base de Schiff en el compuesto. Se observan también otras bandas importantes como las asignadas a los metilenos que aparecen entre 2850-3000 cm^{-1} , las

bandas arriba de 3000 cm^{-1} que corresponden a la vibración $\nu(\text{C-H})$ de aromáticos, y las del intervalo de $690\text{-}760\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a las vibraciones de los grupos fosfinas.

Cabe destacar que la banda correspondiente a la vibración de la imina (1619 cm^{-1}) se desplaza hacia frecuencias menores respecto a la del ligante libre (1632 cm^{-1}), esto confirma la coordinación con el centro metálico y posiblemente la existencia de retrocoordinación del metal al ligante, esto es posible ya que una característica de las bases de Schiff es que actúan como donador σ (a través del par libre del nitrógeno) y pueden a su vez actuar como aceptor π empleando para ello los orbitales π^* vacíos de la imina.

La técnica FAB^+ de espectrometría de masas provee información acerca de fragmentos que puedan derivar del compuesto obtenido basándose en su relación m/z . En el espectro obtenido para el compuesto de Zn(II) (figura 4.16), se identificó un fragmento en 729 m/z que corresponde a $[\text{ZnL}_2+\text{H}]^+$ $\{\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Zn}+\text{H}\}$. Este fragmento presupondría una coordinación de dos ligantes por cada átomo del metal en el compuesto.

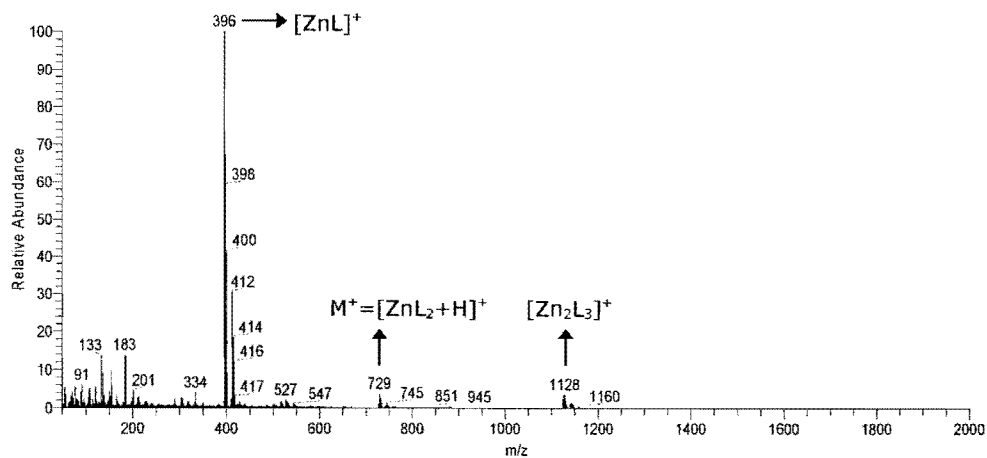


Figura 4.16. Espectro de masas obtenido por FAB^+ del compuesto ZnL_2 .

Adicionalmente se identificaron otros fragmentos, que se encuentran asignados en el espectro y que corresponden con las distribuciones isotópicas para $[\text{ZnL}]^+ = 396 \text{ m/z}$ $\{\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NOPZn}\}$ y $[\text{Zn}_2\text{L}_3]^+ = 1128 \text{ m/z}$ $\{\text{C}_{63}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_3\text{Zn}_2\}$.

Empleando las técnicas de RMN- ^1H y ^{31}P , se obtuvieron los espectros que se muestran en las figuras 4.17 y 4.18 respectivamente.

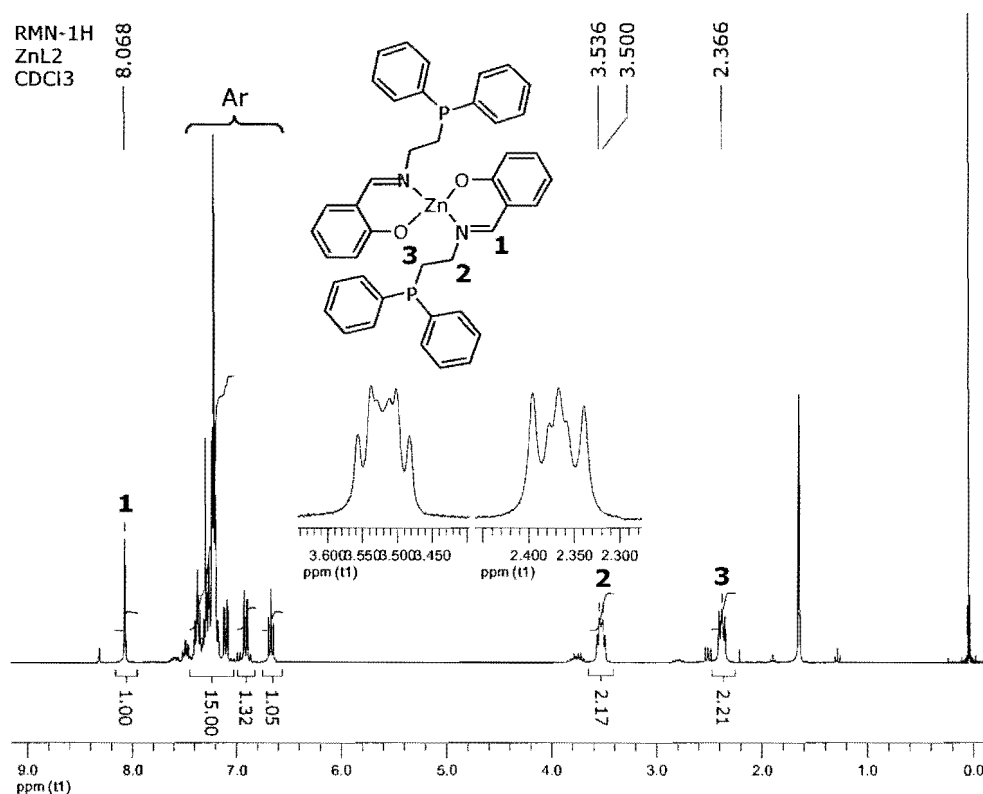


Figura 4.17. Espectro de RMN- ^1H correspondiente a ZnL_2 .

Debido a que Zn es un metal que en estado de oxidación 2+ presenta una configuración electrónica $3d^{10}$, independientemente de su geometría se espera un compuesto diamagnético, por esta razón fue posible obtener tanto el espectro de RMN- ^1H como el de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En el espectro de ^1H se encuentran las señales asignadas, las integrales están determinadas para media unidad de ZnL_2 ; se puede observar una señal que aparece en 8.068 ppm con integral para 1H, que corresponde al protón unido al carbono de la imina. Este

desplazamiento se encuentra a menores ppm respecto al ligante libre (8.27 ppm), lo cual es coherente con la proposición de retrodonación del metal al ligante ($Zn \rightarrow N$) ya que cuando ocurre esto, el protón unido al carbono de la imina adquiere mayor densidad electrónica provocando su desplazamiento a menores ppm. Se observan también dos multipletes en 2.366 y 3.518 ppm que integran para 2H cada una y que corresponden a los protones unidos a fósforo y nitrógeno respectivamente. Las señales entre 6.6 y 7.4 ppm pertenecen a los protones de anillos aromáticos, de este conjunto de señales podemos destacar las del anillo aromático proveniente de salicilaldehído, donde los protones en las posiciones orto y para con respecto al oxígeno aparecen en un menor desplazamiento debido a que son activadas, en el espectro estas señales aparecen con integral correspondiente a 1H cada una.

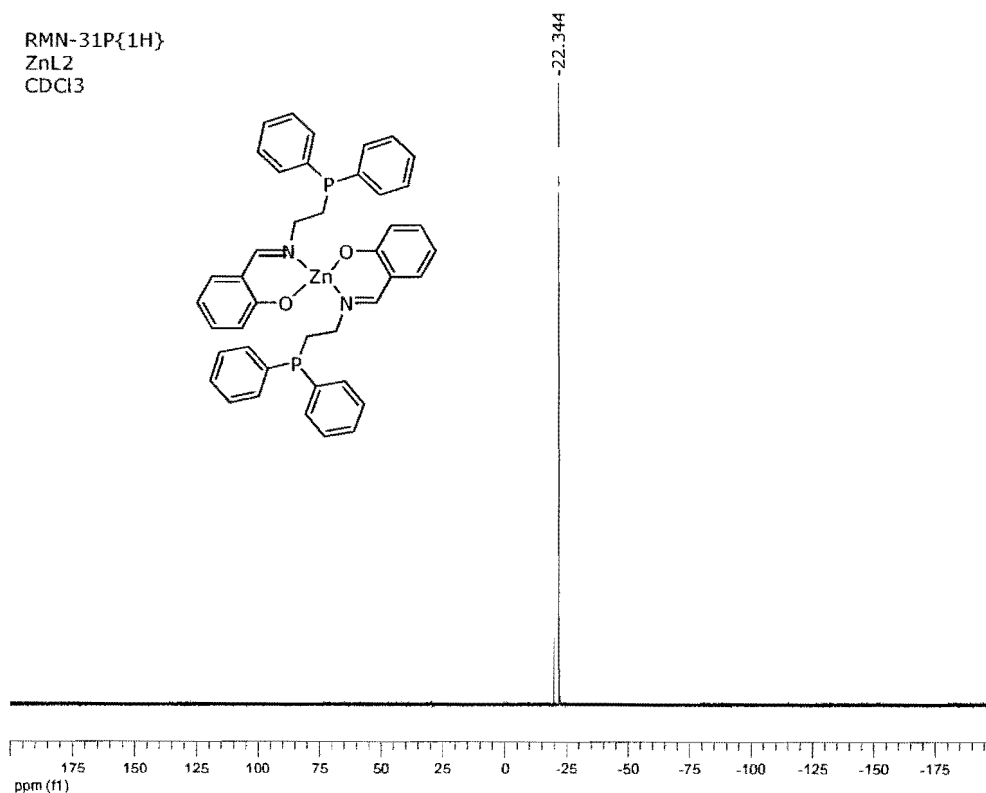


Figura 4.18. Espectro de RMN- $^{31}P\{^1H\}$ de ZnL₂.

En el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparece una señal con un desplazamiento de -22.344 ppm correspondiente a las fosfinas en el compuesto, esta señal respecto al ligante libre (L), se desplaza ligeramente hacia menores ppm, sin embargo el desplazamiento no es sustancial lo que sugiere que los átomos de fósforo no participan en la coordinación con el centro metálico de Zn(II). Por otro lado, se puede decir que las fosfinas en el compuesto no se encuentran oxidadas ya que el desplazamiento que se esperaría para estas se observa a mayores ppm.

El análisis elemental de este compuesto realizado para C, H y N (tabla 8), concuerda para una fórmula de $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Zn}$ que es la correspondiente al producto esperado con una coordinación de 1 metal por 2 ligantes (ZnL_2). Los porcentajes de error obtenidos se encuentran dentro de un intervalo razonable para la fórmula propuesta.

Tabla 8. Resultados de análisis elemental obtenidos para el compuesto ZnL_2 .

Elemento	% Esperado	% Obtenido	% Error
C	69.09	69.62	0.76
H	5.25	5.14	1.91
N	3.84	4.16	8.61

Los espectros de UV-Vis se obtuvieron en diclorometano y se muestran en las figuras 4.19 y 4.20, donde aparecen la serie de concentraciones realizadas. En estos espectros se observan cuatro máximos, de acuerdo a la longitud de onda en la cual aparecen, podemos apreciar que tres de ellos se encuentran en la región de UV (λ_1 , λ_2 y λ_3) y el otro aparece en los límites con el visible (λ_4).

Los coeficientes de extinción molar (ϵ) se obtuvieron para cada λ de acuerdo a la ley de Lambert-Beer. Los datos obtenidos se ajustaron empleando una regresión lineal de cada serie de diluciones. Obteniéndose así los coeficientes de extinción molar (ϵ), de la misma manera que se hizo para el ligante. Basados en los valores obtenidos de ϵ se asignaron las transiciones correspondientes, los resultados se presentan en la tabla 9.

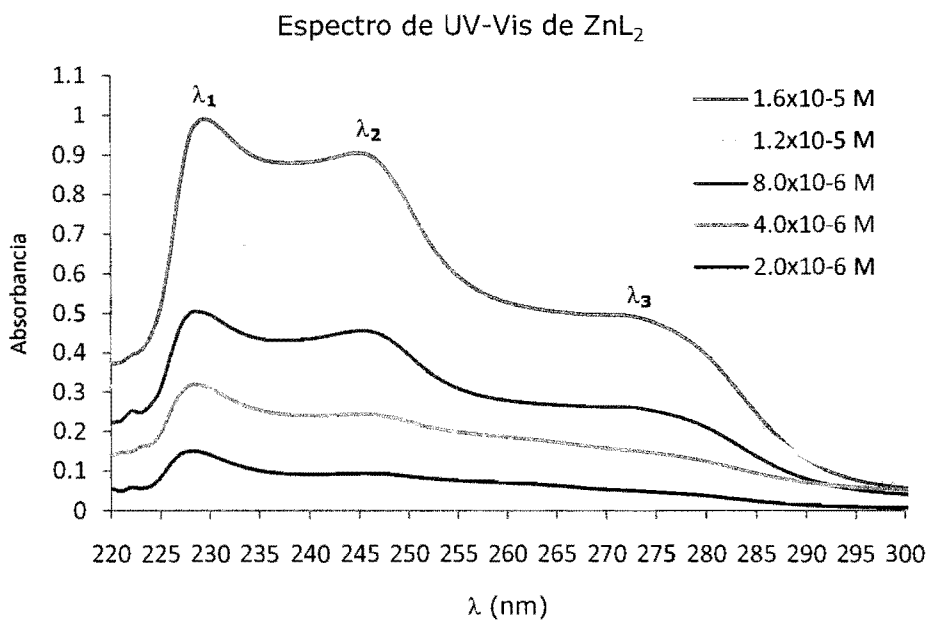


Figura 4.19. Espectro de UV-Visible de ZnL_2 en el intervalo de 220 a 300 nm.

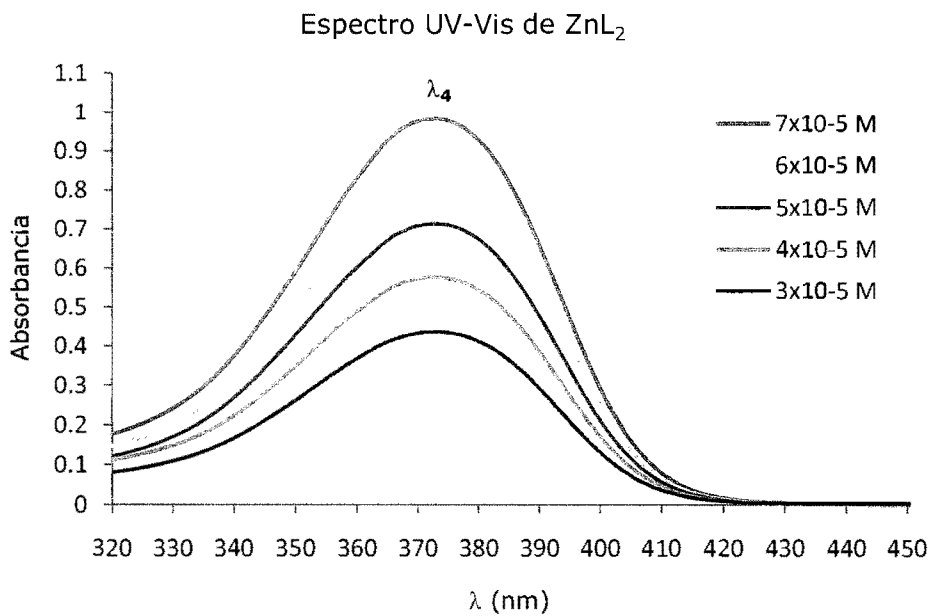


Figura 4.20. Espectro de UV-Visible de ZnL_2 en el intervalo de 320 a 450 nm.

Tabla 9. Valores de λ , ϵ y transiciones asignadas para el espectro de UV-Vis del compuesto ZnL_2 obtenido en CH_2Cl_2 .

λ (nm)	ϵ ($L\ mol^{-1}cm^{-1}$)	Transición
$\lambda_1=229$	62 300	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_2=245$	57 300	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_3=272$	32 300	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_4=373$	14 100	3d metal $\rightarrow \pi^*$ ligante

Como se mencionó anteriormente, el Zn(II) presenta una configuración d^{10} , en la que no se espera que se presenten transiciones del tipo $d-d$ debido a que estos orbitales se encuentran llenos. Con los valores obtenidos de los coeficientes de absorptividad (ϵ), podemos establecer que λ_1 , λ_2 y λ_3 corresponden a transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. En tanto que la transición que aparece cercana al visible ($\lambda_4=373$ nm) es la que se asignó como la responsable de la coloración ligeramente amarilla que presenta el compuesto, y podría sugerir la existencia de una transferencia de carga del metal al ligante tanto por la longitud de onda en la que aparece como por el valor de ϵ , el cual se encuentra dentro del intervalo esperado para este tipo de transiciones⁸⁰.

Al comparar el espectro con el obtenido para el ligante libre se observa el mismo número de bandas solo que con las longitudes de onda desplazadas. La absorción asignada en el ligante libre como una transición $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_4=406$ nm, $\epsilon=48.0\ Lmol^{-1}cm^{-1}$) es la que en el compuesto ZnL_2 se modifica de forma más importante pues el coeficiente de absorptividad cambia sustancialmente ($\epsilon=14\ 100\ Lmol^{-1}cm^{-1}$). Esta variación puede deberse a que el tipo de transición está cambiando, ocurriendo ahora una transferencia de carga del metal al ligante que como es sabido, se ven favorecidas en complejos en los que los orbitales con mayor carácter metálico se encuentran ocupados y los orbitales con mayor carácter del ligante se encuentren vacíos. En el caso de ZnL_2 , la transferencia de carga puede ocurrir debido a que el ligante utilizado presenta orbitales π^* vacíos,

el estado de oxidación relativamente bajo del metal también favorece este tipo de transiciones⁸⁰.

Finalmente, gracias a que se obtuvieron monocristales de este compuesto (mediante de una evaporación lenta de una disolución etanólica), fue posible realizar la caracterización estructural con difracción de rayos X.

La estructura cristalina obtenida para este compuesto se muestra en la figura 4.21, la cual confirma la coordinación de 2 ligantes por 1 metal, siendo un compuesto tetracoordinado con una geometría tetraédrica distorsionada en la que únicamente participan en la coordinación los átomos de oxígeno y nitrógeno, dejando fuera a los átomos de fósforo pertenecientes a las fosfinas las cuales al no encontrarse coordinadas podrían ser susceptibles de oxidación, aunque esto no se observa en este compuesto.

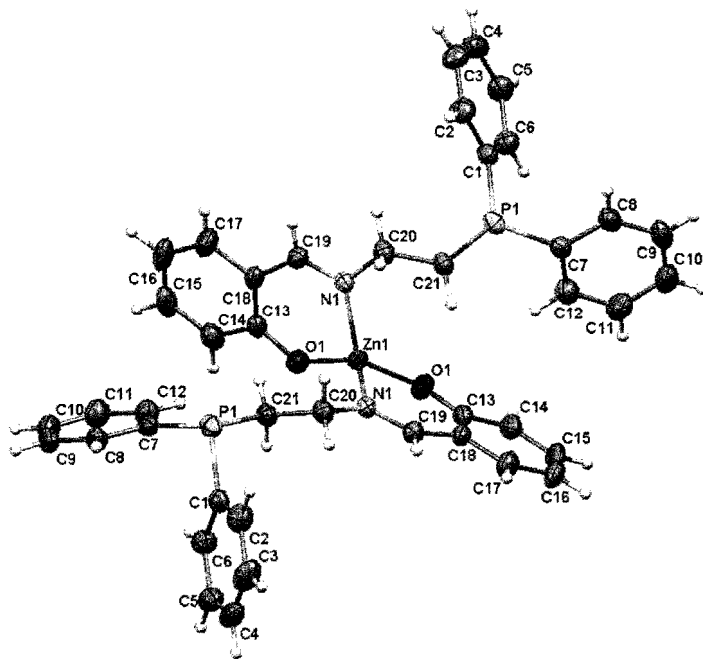


Figura 4.21. Estructura de Rayos X del compuesto ZnL_2 .

En la tabla 10, se muestran las distancias de enlace más relevantes. Dentro de estas cabe destacar que es posible observar un ligero incremento en

la distancia C=N que en el compuesto ZnL_2 tiene un valor de 1.294 Å, comparada con la distancia C=N que se observa en el ligante libre con un valor de 1.265 Å. Este incremento en la distancia de enlace es consistente con la proposición de que existe cierto grado de retrocoordinación del metal al ligante, lo cual es factible ya que la imina en el ligante actúa como un donador σ , pero adicionalmente presenta orbitales vacíos π de antienlace, que al ser poblados disminuyen el orden de enlace y por consiguiente ocurre un incremento en la distancia C=N.

Tabla 10. Distancias de enlace más importantes de la estructura de rayos X del compuesto ZnL_2 .

Enlace	Distancias obtenidas (Å)
Zn(1)-O(1)	1.911 (18)
C(13)-O(1)	1.311 (3)
Zn(1)-N(1)	2.012 (7)
C(19)=N(1)	1.294 (3)
C-O _{Ligante}	1.347 (17)
C=N _{Ligante}	1.265 (17)

Como se mencionó, la geometría de los átomos coordinados en el compuesto obtenido corresponde a un tetraedro distorsionado, es posible observar tal distorsión al realizar una medición del ángulo entre los planos que se pueden formar en un tetraedro, ya que de presentarse una geometría completamente tetraédrica el ángulo entre estos planos correspondería a 90°. En la figura 4.22 se ilustra uno de los ángulos posibles que corresponde al que se forma entre los planos N_1-Zn-O_2 y N_2-Zn-O_1 , este tiene un valor de 83.11°. Los otros dos ángulos posibles tienen valores de 74.5° para los planos N_1-Zn-O_1 y N_2-Zn-O_2 ; y 67.94° para los planos N_1-Zn-N_2 y O_1-Zn-O_2 .

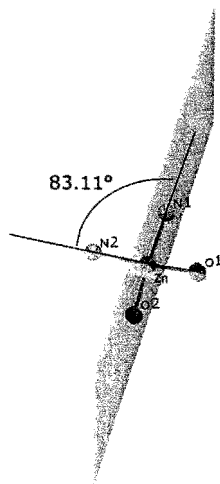
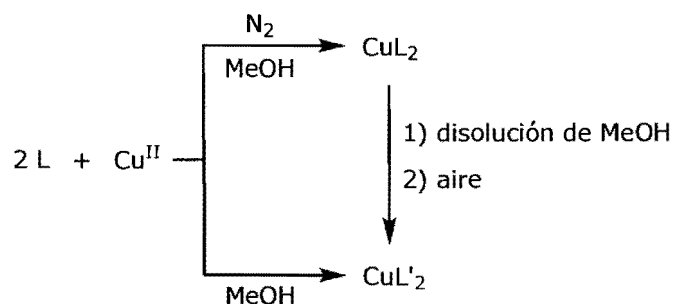


Figura 4.22. Ángulos entre los planos de la estructura de ZnL₂.

De esta forma es posible establecer que la geometría observada en el compuesto ZnL₂ corresponde a un tetraedro ligeramente distorsionado.

4.3.2 Síntesis del compuesto de Cobre

El compuesto de Cu(II) se sintetizó empleando una proporción metal:ligante de 1:2, al aislar este primer compuesto (CuL'₂) se observó que los átomos de fósforo pertenecientes a las fosfinas se han oxidado R₃P=O. Debido a esto fue necesario realizar la síntesis en atmósfera de nitrógeno, en donde no se observa la oxidación del producto obtenido (CuL₂). Es importante mencionar que al disolver al aire este producto en metanol, se oxida fácilmente generando nuevamente CuL'₂, lo anterior se ilustra en el esquema 11. Ambos compuestos fueron caracterizados mediante IR, AE, Masas, Susceptibilidad Magnética, UV-Vis y para el producto oxidado se pudo determinar su estructura con difracción de rayos X.



Esquema 11

Los espectros obtenidos de la caracterización por IR de los compuestos CuL_2 y CuL'_2 se muestran en la figura 4.23 (la escala se encuentra modificada para poder observar mejor las diferencias entre los dos compuestos).

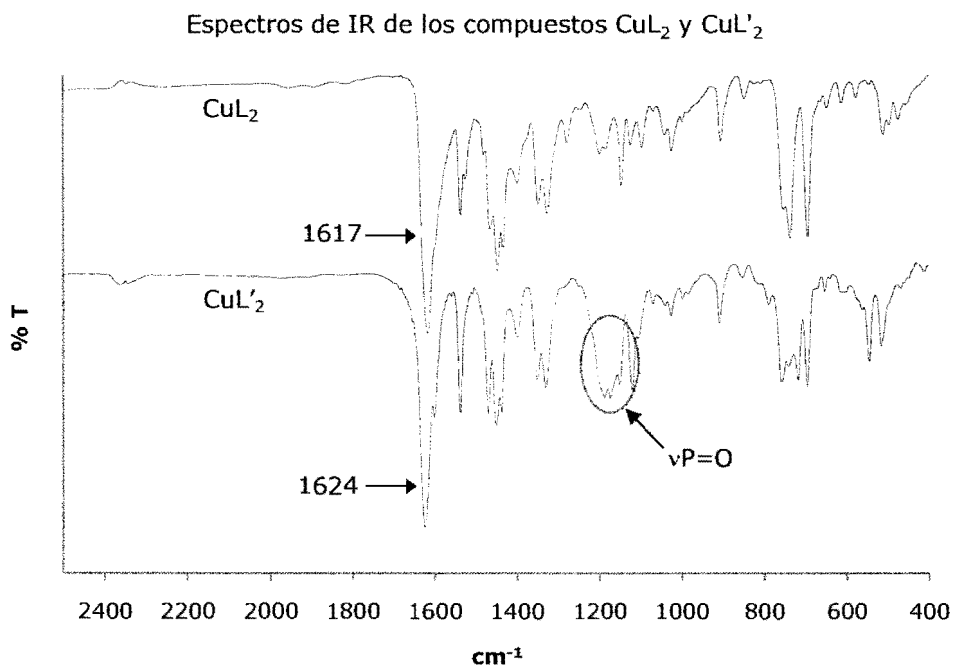


Figura 4.23. Espectros de IR de los compuestos CuL_2 y CuL'_2 .

En ambos espectros podemos observar la señal correspondiente a la vibración $\text{C}=\text{N}$ de la base de Schiff en frecuencias de 1617 cm^{-1} para CuL_2 y en

1624 cm^{-1} para CuL'_2 , las cuales se encuentran desplazadas hacia frecuencias más bajas con respecto al ligante libre (1632 cm^{-1}). Se pueden observar diferencias importantes alrededor de 1200 cm^{-1} ya que para el espectro de CuL'_2 se observa la aparición de nuevas bandas que son atribuidas a vibraciones $\text{P}=\text{O}$, de igual forma, se observa una modificación en la región de vibraciones de fosfinas que va de 690-760 cm^{-1} , la presencia de las vibraciones descritas anteriormente, nos ayudan a diferenciar entre los compuestos oxidado y no oxidado. Adicionalmente, se pueden observar en ambos espectros otras vibraciones como las de metilenos que aparecen entre 2850-3000 cm^{-1} , y bandas de aromáticos por encima de 3000 cm^{-1} (no aparecen en la figura 4.23, ver sección de anexos, figura 8.2).

La espectrometría de masas fue un método de caracterización importante para este compuesto, ya que en ella se pueden observar claramente fragmentos correspondientes a los productos sin oxidar (CuL_2) y oxidado (CuL'_2), los espectros se presentan en las figuras 4.24 y 4.25 respectivamente.

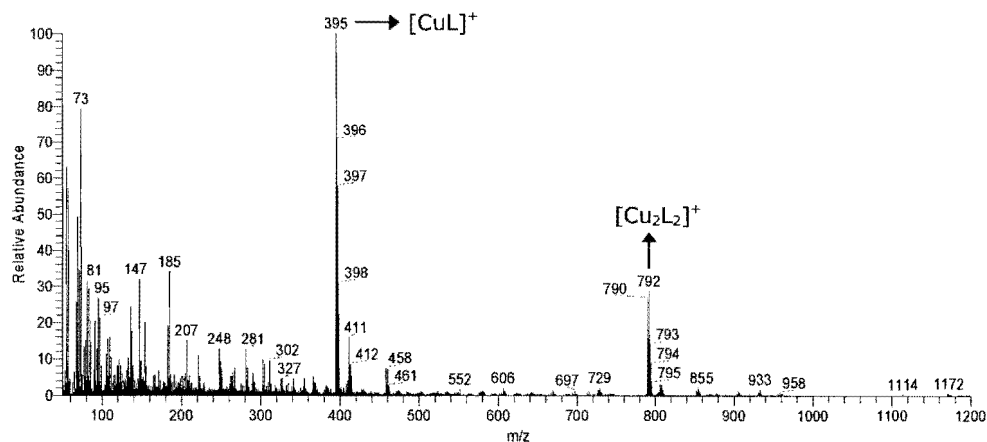


Figura 4.24. Espectro de masas obtenido por FAB^+ del compuesto CuL_2 .

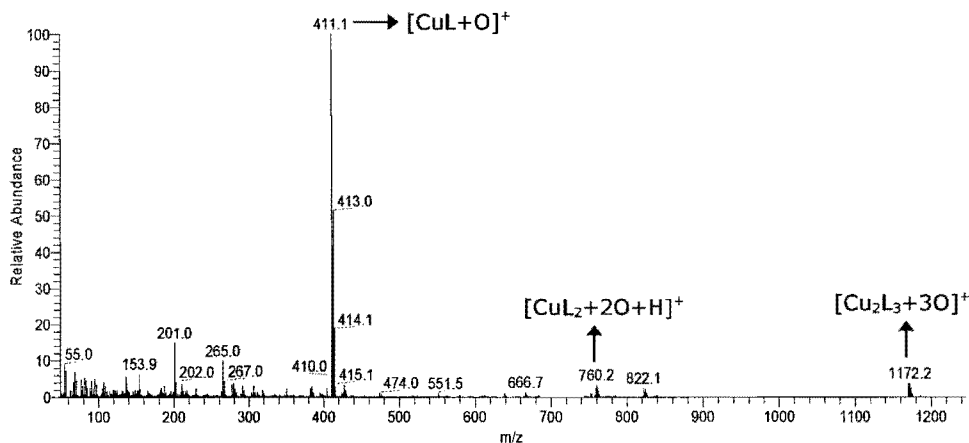


Figura 4.25. Espectro de masas obtenido por FAB⁺ del compuesto CuL'₂.

Se puede observar que los espectros de masas cambian de manera importante, en el espectro para CuL₂ (no oxidado), se identificaron los siguientes fragmentos, [CuL]⁺= 396 m/z {C₂₁H₁₉NOPCu} y la presencia de una especie que forma un dímero Cu-Cu que corresponde a [Cu₂L₂]⁺= 792 m/z {C₄₂H₃₈N₂O₂P₂Cu₂}, la cual fue asignada basados en la distribución isotópica que concuerda con la simulada para esta especie (figura 4.26), la presencia de esta especie dimérica no conlleva necesariamente a concluir que el compuesto obtenido en estado sólido sea un dímero, ya que pudo ser generada durante el experimento, sin embargo será importante para explicar el análisis realizado de susceptibilidad magnética del cual se hablará más adelante.

En el espectro de CuL'₂ (oxidado) se identificaron fragmentos que corresponden a [CuL+O]⁺= 411 m/z {C₂₁H₁₉NO₂PCu}, [CuL₂+2O+H]⁺= 760 m/z {C₄₂H₃₈N₂O₄P₂Cu}, siendo esta especie la que se esperaría tener en estado sólido debido a que la síntesis se realizó en una proporción metal:ligante de 1:2, finalmente se identificó el fragmento [Cu₂L₃+3O]⁺= 1172 m/z {C₆₃H₅₇N₃O₆P₃Cu₂}, que de igual manera pudo ser generado durante el experimento, cabe destacar que todas las especies identificadas para CuL'₂ tienen unidades adicionales que corresponden a oxígeno y que concuerdan con el número de ligantes presentes, lo que nos da evidencia de que estos se encuentran oxidados, pudiendo de esta manera diferenciar entre los compuestos CuL₂ y CuL'₂.

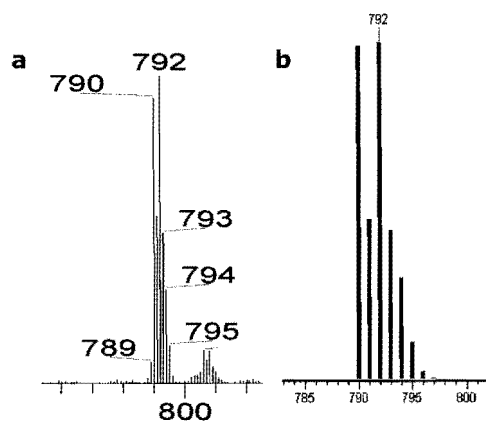


Figura 4.26. Comparación de las distribuciones isotópicas de la especie $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$, (a) obtenida, (b) simulada.

El análisis elemental en este caso, fue también importante para observar si uno de los dos compuestos se encontraba oxidado y de esta manera diferenciar entre ambos productos ya que la composición cambia de un compuesto a otro. Los resultados de este análisis se muestran en la tabla 11, de acuerdo a los cuales se obtuvo que concuerdan con los valores esperados para $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Cu}$ que corresponde al producto CuL_2 (no oxidado), y $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Cu}$ que corresponde al producto CuL'_2 (oxidado). Los porcentajes de error obtenidos en algunos casos son algo elevados sin embargo la fórmula propuesta es la que mejor se ajusta a los resultados.

Tabla 11. Resultados de análisis elemental obtenidos para CuL_2 y CuL'_2 .

Compuesto	Elemento	% Esperado	% Obtenido	% Error
CuL_2	C	69.26	65.76	5.05
	H	5.25	5.29	0.74
	N	3.84	3.48	9.42
CuL'_2	C	66.35	67.58	1.85
	H	5.03	5.36	6.56
	N	3.68	3.63	1.35

Los resultados de susceptibilidad magnética nos permiten distinguir entre configuraciones de alto y bajo espín de un compuesto, así como su geometría de acuerdo al número de electrones desapareados ya que los orbitales *d* de los metales de transición se encuentran parcialmente ocupados, las propiedades magnéticas esperadas también dependerán del estado de oxidación del metal, la configuración electrónica y número de coordinación del ión metálico.

Se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética (χ_g) para ambos compuestos (sin oxidar y oxidado), a partir de los cuales se determinó el valor del momento magnético (μ) mediante una serie de cálculos que se describen en la sección de anexos, los resultados se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Resultados de susceptibilidad y momento magnético de los compuestos CuL_2 y CuL'_2 .

Compuesto	χ_g emu g^{-1}	μ (Obtenida) MB	μ (Esperada) MB*
CuL_2	0.061×10^{-5}	1.45	1.70-2.20
CuL'_2	0.178×10^{-5}	2.07	

* Valores esperados para Cu^{2+} .

Los valores del momento magnético (μ) obtenidos se compararon con los esperados para Cu^{2+} que presenta una configuración d^9 con 1 electrón desapareado, los que hace que no podamos distinguir entre las geometrías posibles, además esta configuración no presenta compuestos de alto o bajo espín. Para el compuesto CuL_2 , podemos observar que este valor (1.45 MB) se encuentra por debajo del esperado (1.70-2.20 MB), la disminución de este puede sugerir la presencia sustancias diamagnéticas en el compuesto (impurezas) o puede deberse a la existencia de un acoplamiento antiferromagnético con otro átomo de Cu. En el espectro de masas de este compuesto se observa un fragmento correspondiente a un dímero Cu-Cu ($[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+$), la presencia de este fragmento dimérico puede ayudar a explicar la

disminución del momento magnético, ya que en estado sólido puede ocurrir que un electrón de un átomo de Cu se esté acoplado con otro de otro átomo de Cu debido a que estos se encuentren muy cercanos, esto puede ser posible debido al tipo de red que se esté formando en estado sólido que permita tal acoplamiento, sin embargo no se puede asumir la existencia de un dímero de cobre sino solamente de una cercanía entre los átomos de cobre en la red.

Por otro lado, el momento magnético del compuesto CuL'_2 (2.07 MB) que se encuentra oxidado, se obtuvo dentro del intervalo esperado para Cu^{2+} que presenta 1 electrón desapareado, sin embargo a partir de este resultado no es posible proponer una geometría para este compuesto, únicamente sabemos que se tiene una coordinación de 1 metal por 2 ligantes.

Se obtuvieron los espectros de UV-Vis del compuesto CuL'_2 (oxidado), en diclorometano del cual se determinaron los valores de los coeficientes de extinción molar (ϵ) para cada máximo siguiendo el procedimiento realizado para el ligante y el compuesto ZnL_2 , adicionalmente se obtuvieron espectros en metanol únicamente para fines comparativos con el espectro de CuL_2 (no oxidado). Por otro lado, debido a que se había observado que el compuesto CuL_2 se oxidaba fácilmente en disolución, no fue posible realizar la serie de diluciones para la determinación de los coeficientes de extinción molar para cada valor de λ_{max} en el espectro, únicamente se realizaron mediciones en metanol y en cloroformo con ayuda de una celda adaptada para trabajar bajo atmósfera de nitrógeno y así poder hacer una comparación entre los espectros del compuesto sin oxidar (CuL_2) y oxidado (CuL'_2). Primeramente analizaremos los espectros obtenidos para CuL'_2 .

En la figura 4.27 se presenta el espectro del compuesto CuL'_2 en diclorometano, únicamente para una concentración 2.4×10^{-5} M. Es posible distinguir cinco máximos, cuatro de los cuales aparecen en la región de UV (λ_1 , λ_2 , λ_3 y λ_4) y uno aparece nuevamente en los límites con el visible (λ_5). De acuerdo a los valores obtenidos de ϵ se asignaron los tipos de transiciones, como se muestra en la tabla 13.

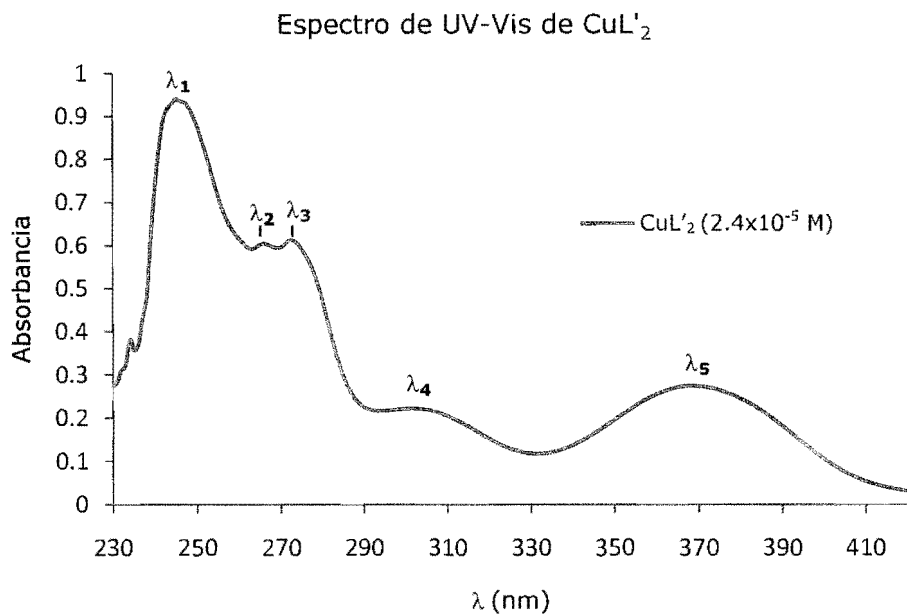


Figura 4.27. Espectro de UV-Vis de CuL'_2 en el intervalo de 230-310 nm.

Tabla 13. Valores de λ , ϵ y transiciones asignadas para el espectro de UV-Vis del compuesto CuL'_2 obtenido en CH_2Cl_2 .

λ (nm)	ϵ ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Transición
$\lambda_1=245$	39 300	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_2=266$	25 300	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_3=272$	25 600	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_4=302$	8 800	3d metal $\rightarrow \pi^*$ ligante
$\lambda_5=368$	11 000	3d metal $\rightarrow \pi^*$ ligante

Para λ_1 , λ_2 y λ_3 que se encuentran en la región del ultravioleta, los valores obtenidos de ϵ son grandes (del orden de $10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) lo que nos lleva a pensar que se deben a transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Para λ_4 y λ_5 que se

encuentran más cercanas a la región del visible se encontró un ϵ de 8,000 y 11,000 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ respectivamente, estos valores son muy grandes para corresponder a una transición del tipo d-d, sin embargo estas pueden deberse a transferencias de carga preferencialmente del tipo metal-ligante.

Al realizar una comparación del espectro de CuL'_2 con los obtenidos para el ligante libre y el compuesto ZnL_2 (figura 4.28), observamos que, para el ligante libre se observa la presencia de tres bandas de absorción dentro de la región del ultravioleta y una en la región del visible que fue la atribuida como la responsable a la coloración del mismo.

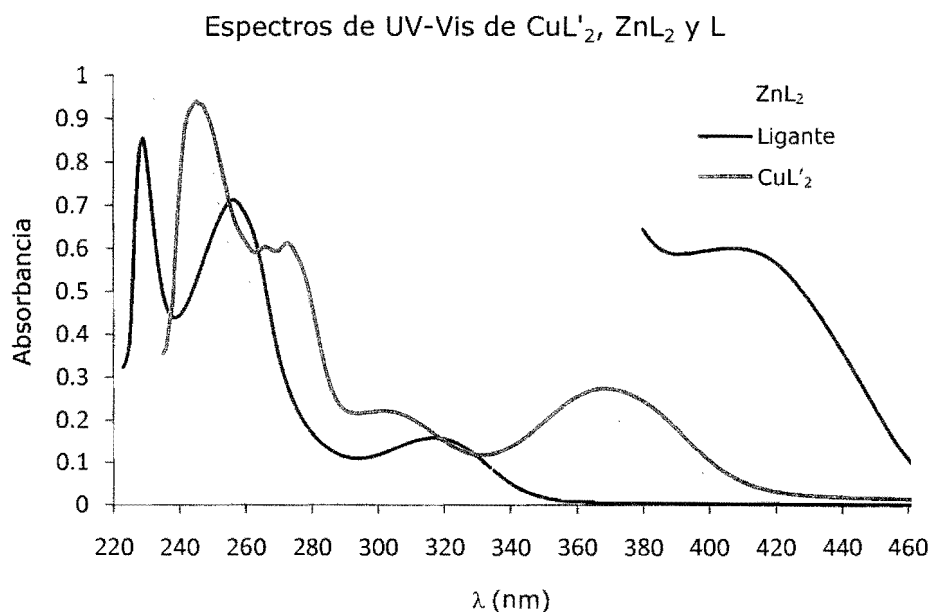


Figura 4.28. Comparación entre los espectros de UV-Vis de CuL'_2 con el ligante libre y el compuesto ZnL_2 .

Para el compuesto ZnL_2 se observan ahora cuatro bandas en la región del ultravioleta lo que es congruente ya que la presencia del metal modifica las transiciones, desaparece la señal debida a la transición $n \rightarrow \pi^*$ en el ligante libre y aparece otra dentro de la región del UV que fue atribuida a una transferencia de carga del metal al ligante y, debido a que Zn^{2+} no presenta transiciones del tipo d-d, la ligera coloración del compuesto fue atribuida a esta última transición. En

el compuesto CuL'_2 se observan cinco transiciones dentro de la región UV, la presencia de esta banda adicional puede deberse a que en este compuesto las fosfinas en el ligante se encuentran oxidadas, lo que puede modificar las transiciones en esta región.

Finalmente debido a que Cu^{2+} presenta una configuración d^9 , por lo que se esperan señales en la región del visible debidas a transiciones del tipo d-d, que dado su coeficiente de extinción, estas transiciones se observan en concentraciones del orden de 10^{-3} M o mayores, por lo que se requiere una mayor cantidad de muestra para preparar las disoluciones. Se hicieron pruebas en cloroformo y metanol, sin embargo en ambos casos se encontró que la cantidad de muestra que se tenía que agregar para preparar una disolución 10^{-3} M no se disolvía completamente, por lo que no se pudo alcanzar dicha concentración, sin embargo las disoluciones se encontraban saturadas por lo que se decidió tomar una alícuota para obtener los espectros. Al no conocer la concentración no fue posible obtener el valor del coeficiente de absorptividad (ϵ), sin embargo se pudo observar la señal en la región visible del espectro electromagnético (figura 4.29).

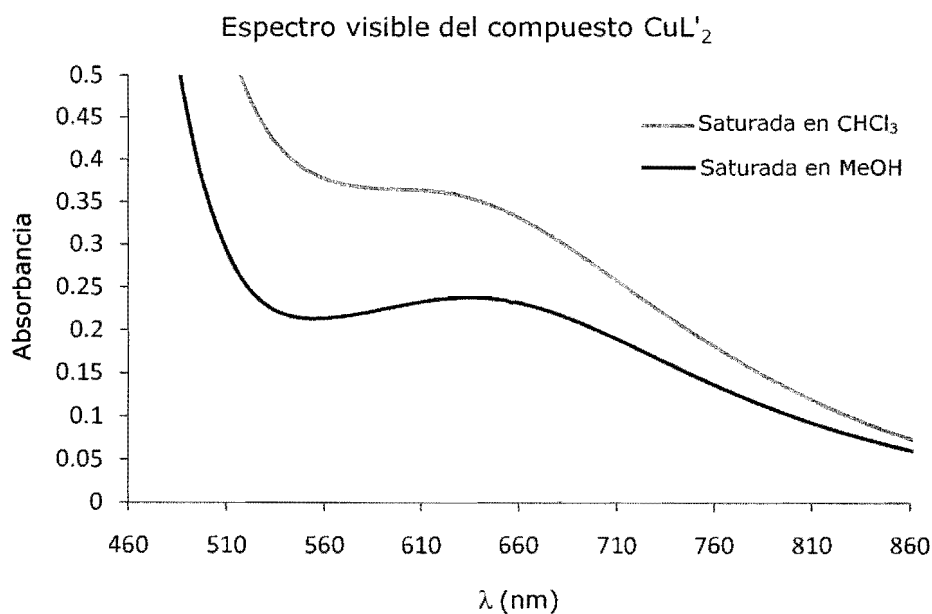


Figura 4.29. Espectro visible del compuesto CuL'_2 en CHCl_3 y MeOH .

A continuación se presenta el análisis del espectro de UV-Vis obtenido para el compuesto CuL_2 (no oxidado), como se mencionó anteriormente estos espectros fueron obtenidos con la ayuda de una celda adaptada para poder mantener la disolución bajo atmósfera controlada (N_2). Primero se colectaron los espectros del compuesto CuL_2 bajo N_2 , para posteriormente destapar la celda a fin de exponer la disolución al oxígeno atmosférico, con la finalidad de estudiar los posibles cambios en el espectro de absorción debidos a la oxidación del compuesto. En la figura 4.30 se presentan los espectros obtenidos en metanol para CuL_2 en las condiciones descritas anteriormente y se comparan con el espectro de CuL'_2 .

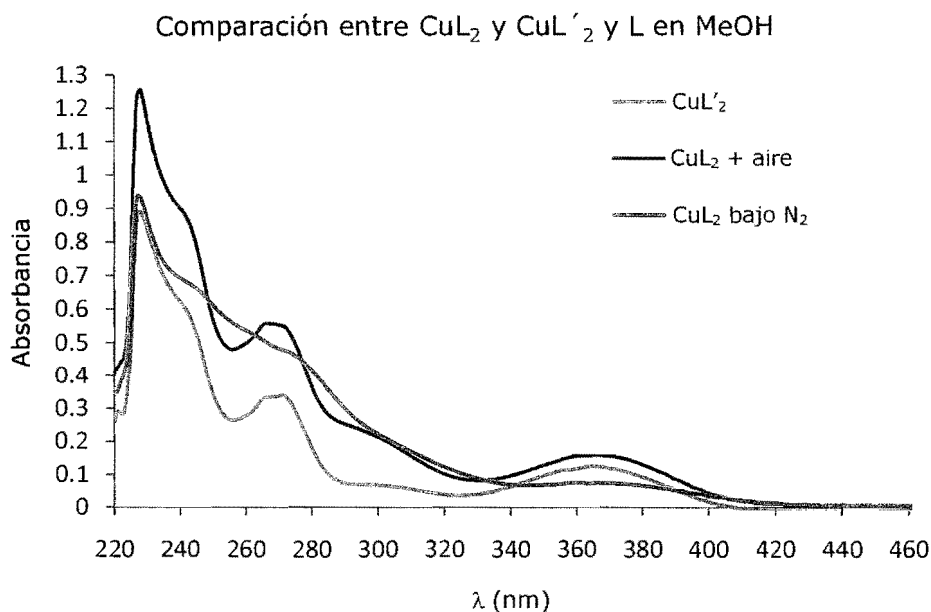


Figura 4.30. Espectros de UV-Vis de los compuestos CuL_2 , CuL'_2 y el ligante en metanol.

Como se puede observar, para los espectros obtenidos de CuL_2 hay un cambio cuando se encuentra en atmósfera de nitrógeno y cuando se encuentra en presencia de oxígeno (línea rosa y azul respectivamente), por otro lado, el espectro obtenido de CuL'_2 (oxidado) coincide con el espectro de CuL_2 en

presencia de oxígeno (línea verde y línea azul), esto nos da evidencia de que existe una oxidación del compuesto de cobre en disolución por lo que es de esperar diferencias entre los espectros de CuL_2 en atmósfera de nitrógeno y en presencia de oxígeno. Para el espectro de CuL_2 no fue posible observar las señales debidas a transiciones del tipo d-d (en la región del espectro visible), debido a que se tenía muy poca cantidad de muestra para realizar este experimento.

Finalmente se realizó la caracterización por rayos X en donde se pudo obtener cristales del compuesto CuL'_2 (oxidado) mediante una evaporación lenta de etanol, a temperatura ambiente, la estructura obtenida se muestra en la figura 4.31.

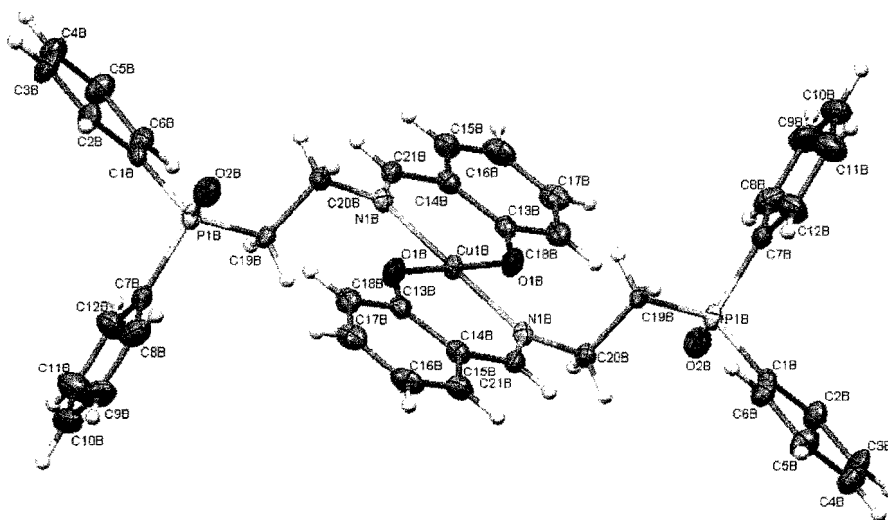


Figura 4.31. Estructura de Rayos X del compuesto CuL'_2 .

La estructura obtenida para el compuesto CuL'_2 corrobora la coordinación de 2 ligantes por 1 metal, en donde el ion metálico presenta un número de coordinación de cuatro con una geometría cuadrada en la que únicamente se coordinan los átomos de oxígeno y nitrógeno ocupando posiciones *trans* O-O y *trans* N-N, dejando fuera de la coordinación a los átomos de fósforo que como se había indicado en las caracterizaciones previamente realizadas, las fosfinas del ligante se encuentran oxidadas. En las tablas 14 y 15

se presentan algunas distancias y ángulos de enlace obtenidos de la estructura de rayos X de este compuesto.

Tabla 14. Distancias de enlace más importantes de la estructura de rayos X del compuesto CuL'_2 .

Enlace	Distancias obtenidas (Å)
Cu(1B)-O(1B)	1.878 (19)
C(13B)-O(1B)	1.300 (3)
Cu(1B)-N(1B)	2.009 (2)
C(21B)=N(1B)	1.284 (3)
C-O _{Ligante}	1.347 (17)
C=N _{Ligante}	1.265 (17)

Tabla 15. Ángulos de enlace más importantes de la estructura de rayos X del compuesto CuL'_2 .

Enlace	Distancias obtenidas (Å)
O(1B)-Cu(1B)-O(1B)	180.00 (11)
N(1B)-Cu(1B)-N(1B)	180.00 (0)
O(1B)-Cu(1B)-N(1B)	87.74 (9)
O(1B)-Cu(1B)-N(1B)	92.26 (9)
C(21B)-N(1B)-Cu(1B)	122.97 (19)
C(13B)-O(1B)-Cu(1B)	130.28 (18)

Aunque del compuesto CuL_2 no fue posible obtener cristales para determinar su estructura, es posible sugerir basándonos en el análisis elemental, podemos esperar una coordinación de 2 ligantes por 1 metal, y de acuerdo al análisis por espectrometría de masas y a los valores de momento magnético suponemos que en su estructura debe existir la presencia de interacciones entre

las unidades de CuL_2 de tal manera que expliquen el acoplamiento antiferromagnético entre los dos centros metálicos.

4.3.3 Síntesis del compuesto de Níquel

La síntesis del compuesto de Ni(II) se realizó inicialmente utilizando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en una proporción metal:ligante de 1:2, el producto obtenido (P1) presentó un color naranja, era difícil de aislar, recristalizar y presentaba evidencia de contener nitratos en su estructura. Por estas razones se decidió cambiar el precursor utilizado por $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La síntesis utilizando este último precursor resultó en un producto de color verde (P2), el cual pudo aislarse y purificarse fácilmente, se realizó la caracterización de ambos compuestos por IR, Masas, AE, RMN, Susceptibilidad magnética, UV-Vis y en el caso de P1 se obtuvo la estructura de rayos X. En la figura 4.32 se muestran los espectros de IR para las dos especies P1 y P2.

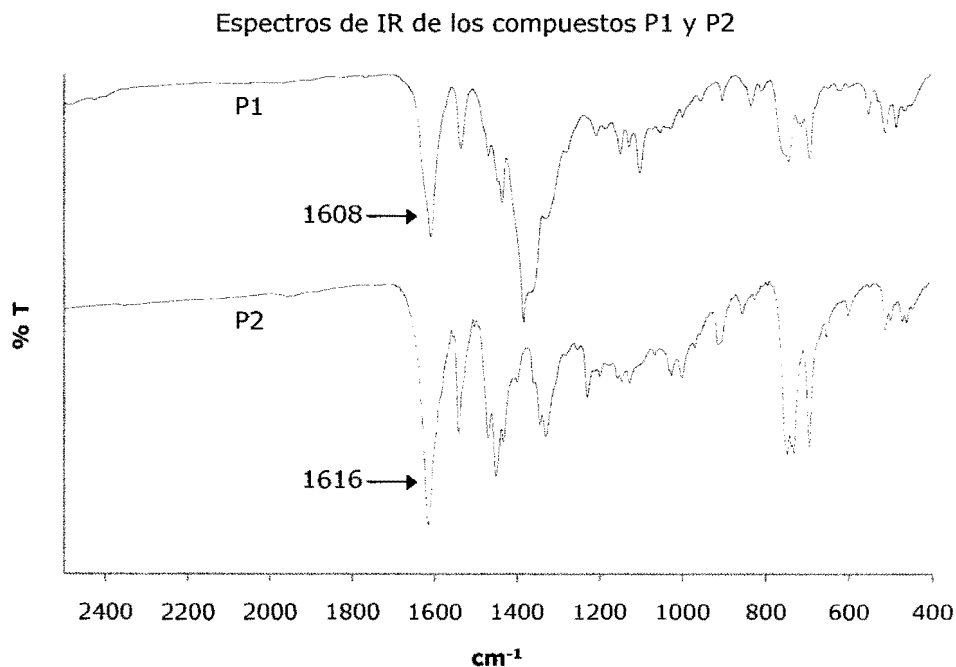


Figura 4.32. Espectros de IR de los compuestos P1 y P2.

En ambos espectros se observan las señales correspondientes a la base de Schiff (vibración C=N) en 1608 cm^{-1} para P1 y en 1616 cm^{-1} para P2, estas señales nuevamente se encuentran desplazadas hacia frecuencias menores con respecto a la obtenida para el ligante libre (1632 cm^{-1}). Las principales diferencias se observan alrededor de 1380 cm^{-1} en donde en el espectro de P1 se observa una señal muy intensa y ancha, esta banda es atribuida a la vibración N-O que confirma la presencia de nitratos en el compuesto, a diferencia del compuesto P2 donde no se tiene presencia de esta banda ya que se utilizó como precursor $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Las vibraciones debidas a fosfinas se distinguen entre $692\text{--}744\text{ cm}^{-1}$ para P1 y entre $694\text{--}748\text{ cm}^{-1}$ para P2. Se pueden observar también en ambos espectros otras vibraciones como son las de metilenos entre $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ y bandas de aromáticos por encima de 3000 cm^{-1} , estas últimas no se observan en la figura ya que se acortó la escala, sin embargo se pueden observar los espectros completos en la sección de anexos (figura 8.3).

En la caracterización por espectrometría de masas se obtuvieron diferentes fragmentos para cada compuesto, lo que permite diferenciar entre ellos. Los espectros se muestran en las figuras 4.33 y 4.34.

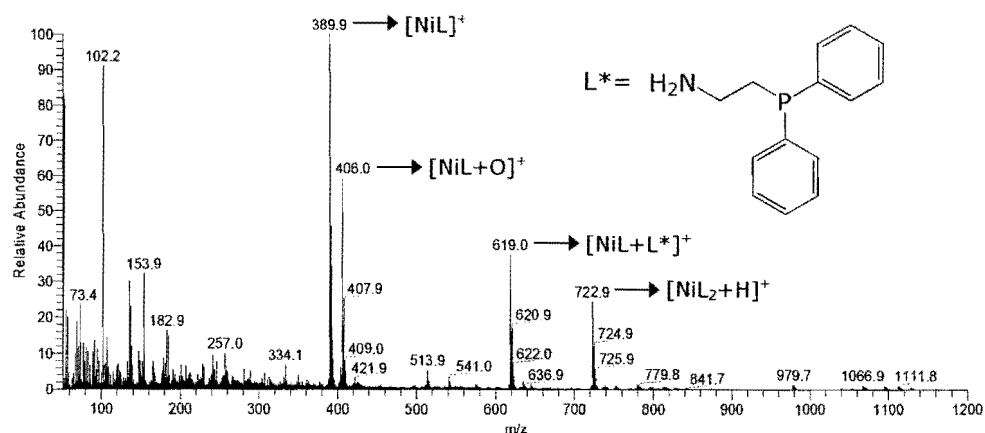


Figura 4.33. Espectro de masas obtenido por FAB^+ del compuesto P1.

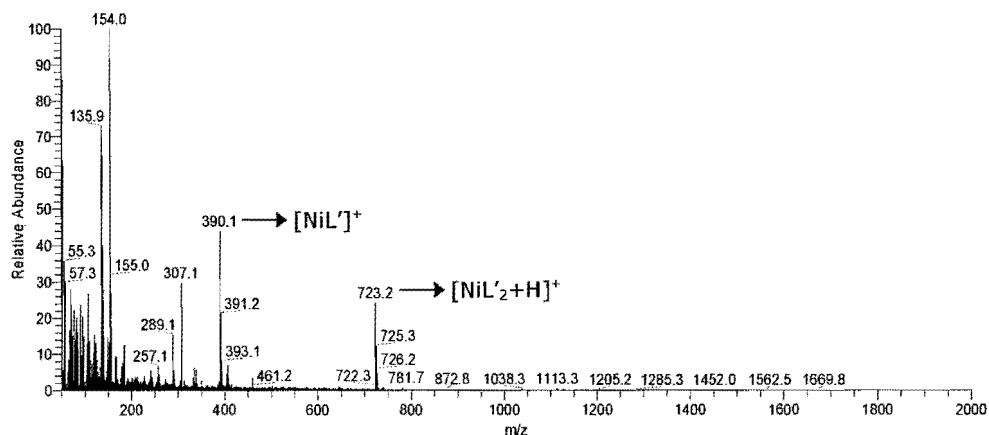


Figura 4.34. Espectro de masas obtenido por FAB⁺ del compuesto P2.

En el espectro de P1 se identificaron los siguientes fragmentos, $[\text{NiL}]^+ = 390 \text{ m/z}$ $\{\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NOPNi}\}$, su correspondiente fragmento oxidado $[\text{NiL}+\text{O}]^+ = 406 \text{ m/z}$ $\{\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{PNI}\}$, el fragmento correspondiente al compuesto esperado $[\text{NiL}_2+\text{H}]^+ = 723 \text{ m/z}$ $\{\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ni}\}$ y adicionalmente se observa la presencia de un fragmento que contiene una unidad de (2-aminoetil)difenilfosfina (L*). Cabe mencionar que el compuesto P1 fue obtenido de una síntesis directa del ligante y la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que se encuentra hexahidratada, por lo que la unidad de fosfinamina pudo haber sido generada al ocurrir una hidrólisis del ligante en la matriz del experimento o posiblemente en el medio de reacción.

En el espectro de masas para P2 que fue obtenido partiendo de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, no se observa la presencia de la especie oxidada ni de unidades de (2-aminoetil)difenilfosfina, en este espectro fue posible identificar principalmente los fragmentos para $[\text{NiL}]^+ = 390 \text{ m/z}$ $\{\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NOPNi}\}$ y $[\text{NiL}_2+\text{H}]^+ = 723 \text{ m/z}$ $\{\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ni}\}$.

Los espectros de masas obtenidos para cada compuesto nos dan evidencias de las diferencias presentes entre ellos, encontrando que para P1 se tiene la presencia de compuesto oxidado y de fragmentos del ligante mientras que para P2 solo se observan los fragmentos correspondientes a las especies

con coordinación metal:ligante de 1:1 y 1:2. Estas diferencias se atribuyen principalmente a la sal utilizada como precursor en la síntesis de los compuestos.

El análisis elemental realizado para ambos compuestos se presenta en la tabla 16, en donde podemos apreciar que para el caso de P2 los resultados concuerdan para una composición $C_{42}H_{38}N_2O_2P_2Ni$ que corresponde con la composición esperada de 2 ligantes por 1 metal, en donde el ligante corresponde al que no se encuentra oxidado (L) por lo que se tendría una fórmula NiL_2 , el porcentaje de error más alto obtenido fue para nitrógeno con un 2.84%.

Por otro lado el análisis obtenido para P1 no fue posible asignarlo con alguna composición que se ajustara al análisis y como se verá más adelante, fue posible obtener la estructura de rayos X para este compuesto, la cual presenta una fórmula de $[Ni_3(C_{21}H_{19}NO_2P)_4(NO_3)]NO_3[Ni(C_{14}H_{16}NPO)_2(OH)_2]H_2O$, sin embargo al utilizarla el análisis elemental continúa sin ajustarse correctamente. Esto nos lleva a pensar que el producto P1 está constituido por una mezcla de compuestos dentro de los que se encuentran el compuesto de coordinación 1:2, fragmentos del ligante (que fue posible observar en el espectro de masas) y la presencia de nitratos que se observaron en IR.

Tabla 16. Resultados de análisis elemental obtenidos para P1 y P2.

Compuesto	Elemento	% Esperado	% Obtenido	% Error
P1	C	-	56.12	-
	H	-	5.44	-
	N	-	6.99	-
P2	C	69.73	69.01	1.03
	H	5.29	5.31	0.37
	N	3.87	3.76	2.84

Se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética (χ_g) para los dos compuestos obtenidos (P1 y P2) y a partir de estos se obtuvieron los valores del momento magnético (μ), los resultados obtenidos se presentan en la tabla 17.

Tabla 17. Resultados de susceptibilidad y momento magnético de los compuestos P1 y P2.

Compuesto	χ_g emu g ⁻¹	μ (Obtenida) MB	μ (Esperada) MB*
P1	0.136x10 ⁻⁵	3.26	2.80-3.50
P2	-0.045x10 ⁻⁵	0	

* Valores esperados para Ni²⁺ (octaédrico).

Los valores obtenidos del momento magnético (μ) se compararon con los esperados para Ni²⁺, el cual presenta una configuración d⁸ con 2 electrones desapareados, esta configuración no presenta compuestos de alto o bajo espín, sin embargo es posible distinguir entre geometrías octaédrica y tetraédrica debido a que en el caso de la segunda esperamos un compuesto diamagnético ya que no presenta electrones desapareados.

Para el compuesto P1 se obtuvo un valor de (χ_g) de 0.136x10⁻⁵ emu g⁻¹, por otro lado al no conocer la fórmula más adecuada para este compuesto no se puede determinar con precisión el valor del momento magnético ya que éste depende del peso molecular del compuesto y como pudo observarse del análisis elemental no fue posible asignar una fórmula, sin embargo se realizaron los cálculos utilizando la estructura obtenida de rayos X obteniendo un valor de 3.26 MB por cuatro centros de Ni²⁺, lo que nos da un valor de 0.81 MB por cada centro de Ni²⁺, este valor es mucho menor al esperado, lo que podría ser posible si consideramos que tenemos un acoplamiento antiferromagnético entre los centros de Ni²⁺ que puede ocurrir debido a que los núcleos se encuentran muy cercanos entre ellos.

Para el compuesto P2 se obtuvo un valor de susceptibilidad magnética negativo (-0.045x10⁻⁵), esto indica que el compuesto es diamagnético y para

una configuración d^8 correspondiente a Ni(II) esto se explica proponiendo que se tiene que adoptar una geometría cuadrada ya que de esta forma no se tienen electrones desapareados lo que se puede observar al hacer el diagrama de desdoblamiento de orbitales, por esta razón se espera que esta sea la geometría adoptada por el compuesto.

El análisis realizado por UV-Vis para estos compuestos se describe a continuación. Los espectros fueron obtenidos en diclorometano para ambos compuestos, para la determinación de los coeficientes de absorptividad molar (ϵ) se siguió el procedimiento descrito anteriormente para el ligante y los compuestos de Zn(II) y Cu(II) y con los valores obtenidos se asignaron los tipos de transiciones para cada máximo en los espectros. En la figura 4.35 se presentan los espectros obtenidos para P1 y P2, donde también se incluye el espectro del ligante a manera de comparación.

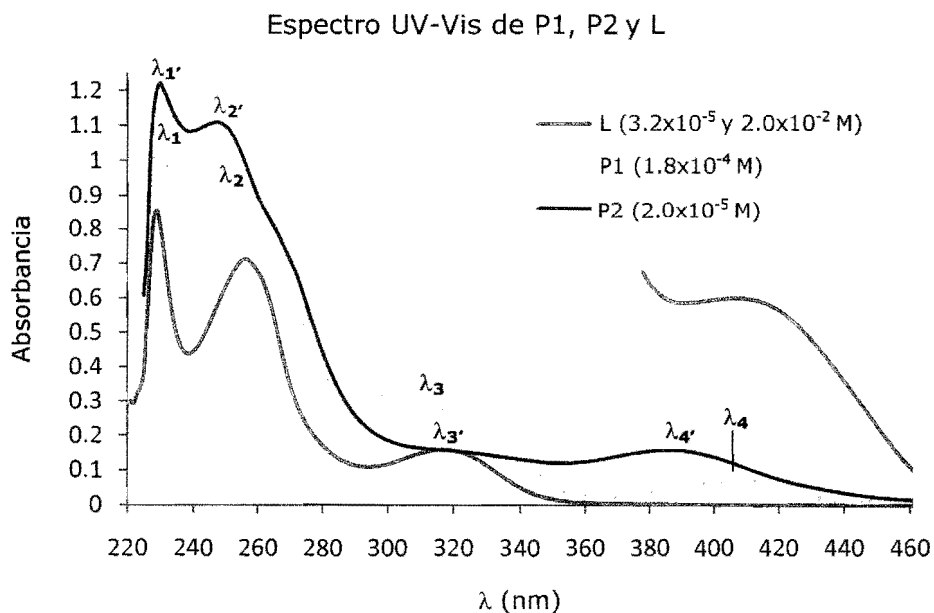


Figura 4.35. Espectro de UV-Vis de los compuestos P1, P2 y el ligante.

Podemos observar que dentro del intervalo mostrado en esta gráfica (220-460 nm) los espectros de P1 y P2 son muy similares, se observa el mismo número de bandas para ambos compuestos, solo que algunas se encuentran desplazadas.

Para el compuesto P1 se presenta el espectro correspondiente a una concentración de 1.8×10^{-4} M (línea amarilla), se observa la presencia de cuatro máximos, de los cuales tres aparecen dentro de la región del ultravioleta (λ_1 , λ_2 y λ_3) y uno se encuentra ya dentro de la región del visible (λ_4), se realizaron mediciones de disoluciones más concentradas sin embargo no fue posible observar bandas dentro de la región de visible que pudieran ser atribuidas a transiciones *d-d*, por lo que la coloración naranja del compuesto se relacionó con (λ_4) ya que es la única que aparece dentro de la región del visible.

Por otro lado, podemos observar que para el espectro del compuesto P2, en donde se muestra el espectro correspondiente a una concentración 2.0×10^{-5} M (línea azul), se observa que aparecen las mismas bandas en la región del UV que para P1 ahora denotadas como ($\lambda_{1'}$, $\lambda_{2'}$ y $\lambda_{3'}$) el único cambio ocurre para $\lambda_{4'}$ que se desplaza hacia en ultravioleta, para este compuesto si fue posible obtener el espectro dentro de la región del visible donde se observó una banda ($\lambda_{5'}$) correspondiente a las transiciones *d-d* debidas a Ni^{2+} , el espectro se muestra en la figura 4.36, esta transición es la atribuida a la coloración verde del compuesto, de la cual también se determinó su coeficiente de absortividad. En las tablas 18 y 19 se muestran los valores obtenidos de ϵ para cada máximo y las transiciones asignadas de acuerdo a su valor para los compuestos P1 y P2.

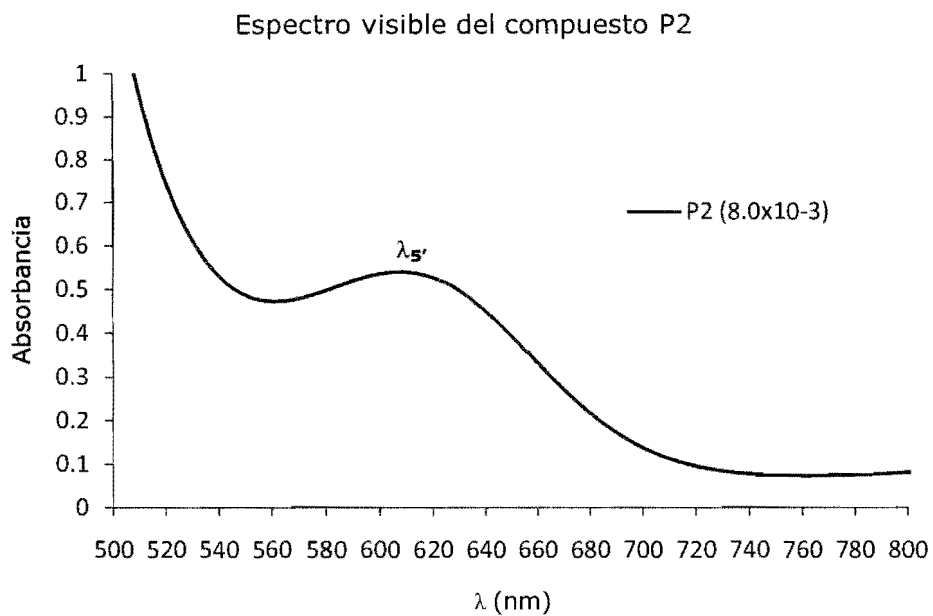


Figura 4.36. Espectro visible del compuesto P2.

Tabla 18. Valores de λ , ϵ y transiciones asignadas para el espectro de UV-Vis del compuesto P1 en CH_2Cl_2 .

λ (nm)	ϵ ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Transición
$\lambda_1=229$	48 200	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_2=250$	41 400	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_3=305-312$	13 400-13 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_4=402$	4 600	3d metal $\rightarrow \pi^*$ ligante

Tabla 19. Valores de λ , ϵ y transiciones asignadas para el espectro de UV-Vis del compuesto P2 en CH_2Cl_2 .

λ (nm)	ϵ ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Transición
$\lambda_1=229$	57 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_2=250$	57 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_3=318-328$	7 500-7 200	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_4=390$	7 100	3d metal $\rightarrow \pi^*$ ligante
$\lambda_5=607$	68	$d \rightarrow d$

Para el compuesto P1 (tabla 18) observamos que los valores de ϵ para (λ_1 , λ_2 y λ_3) son muy elevados, lo que significa que las transiciones ocurridas son muy intensas y debido a que aparecen en la región del UV se asignaron como del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, para λ_3 se presenta un intervalo de valores ya que no se encontró un máximo sino que los valores decrecían continuamente sin embargo se puede distinguir dentro de ese intervalo la presencia de una señal, de igual forma se dio un intervalo de valores para su coeficiente de absorción. Para el caso de λ_4 el valor de ϵ disminuye considerablemente y aparece dentro de la región del visible, debido a esto se asignó como una transferencia de carga del metal al ligante y como se mencionó anteriormente es la que le da la coloración al compuesto.

Para el compuesto P2 (tabla 19) se observan que los valores de ϵ para (λ_1 , λ_2 y λ_3) nuevamente son elevados y dado que aparecen en la región de UV, las transiciones fueron asignadas como del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, siendo para λ_3 la misma razón que para λ_3 el haber dado un intervalo de valores para el máximo y el coeficiente de absorción. Para λ_4 tenemos un ligero desplazamiento hacia la región de UV y un valor de ϵ más pequeño por lo que se pensó que esta señal podría deberse a una transferencia de carga del metal al ligante, por último se presenta λ_5 en donde podemos apreciar claramente el valor de ϵ muy pequeño,

esta señal se encuentra dentro de la región del visible (607 nm) por lo que se asignó como una transición *d-d* y como la responsable de la coloración verde de este compuesto.

Como se ha mencionado con anterioridad, fue posible determinar la estructura cristalina del compuesto P1, los monocristales se obtuvieron a través de la difusión de éter a una disolución del compuesto disuelto en THF. La estructura obtenida se muestra en la figura 4.38, donde se observan tres centros de níquel y cuatro ligantes, esto corresponde a una fórmula de $Ni_3L'_4(NO_3)_2$, cabe destacar que esta cristaliza junto con otra estructura en la que se tienen dos unidades de fosfinamina (ligante hidrolizado), en las cuales las fosfinas se encuentran oxidadas y que concuerdan con el fragmento L^* (que se observó por espectrometría de masas) pero en su forma oxidada (L^*-O), observándose una fórmula $Ni(L^*-O)_2(OH)_2$, esta última estructura se muestra en la figura 4.37.

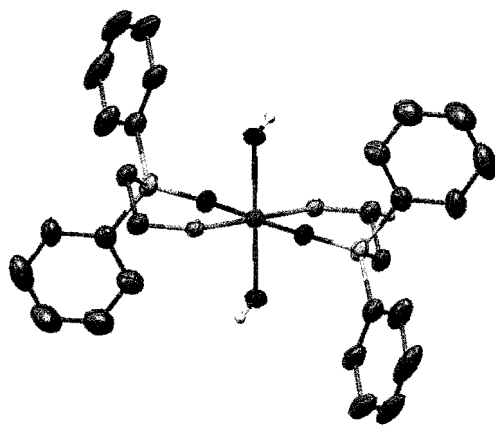


Figura 4.37. Estructura de cocrystalización correspondiente a $Ni(L^*-O)_2(OH)_2$.

Tanto la estructura $Ni(L^*-O)_2(OH)_2$ como el trímero de níquel $Ni_2L'_4(NO_3)_2$ son compuestos en los que podemos observar que cada centro de níquel presenta una geometría octaédrica. En el caso de $Ni(L^*-O)_2(OH)_2$ esta geometría se aprecia claramente, en donde el ligante hidrolizado se encuentra coordinado por los átomos de nitrógeno y por el oxígeno de las fosfinas oxidadas estos se encuentran en posiciones *trans* O-O y *trans* N-N, para completar la carga del metal se tienen dos unidades de OH^- que de igual forma ocupan posiciones *trans*.

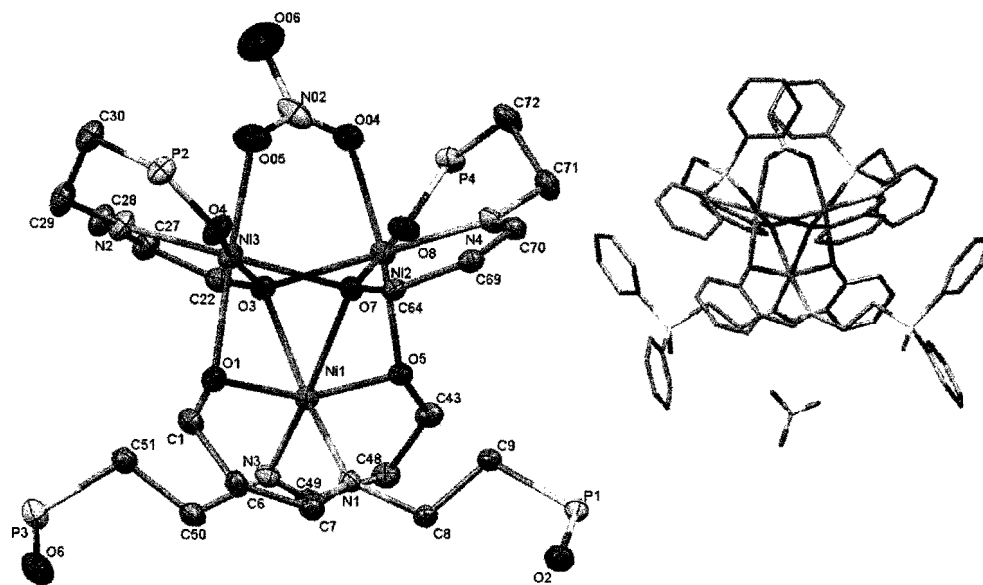
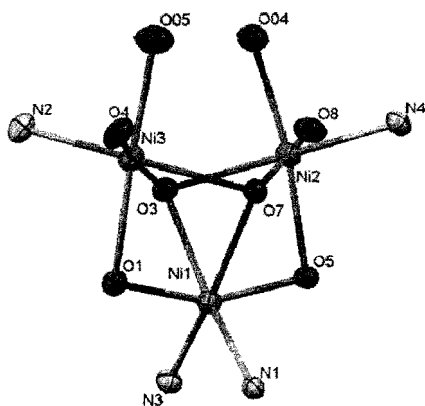


Tabla 14. Distancias de enlace más importantes de la estructura de rayos X del compuesto CuL'_2 .

Enlace	Distancias obtenidas (Å)
Ni(1)-N(1)	2.035 (5)
Ni(1)-O(5)	1.987 (4)
Ni(1)-O(7)	2.286 (4)
Ni(2)-O(5)	2.094 (4)
Ni(2)-O(8)	2.010 (4)
Ni(2)-O(7)	2.027 (3)
Ni(2)-O(3)	2.164 (4)
Ni(2)-O(04)	2.061 (5)
N(1)-C(7)	1.275 (7)
O(1)-C(1)	1.342 (6)
O(7)-C(64)	1.325 (6)
C-O _{Ligante}	1.347 (17)
C=N _{Ligante}	1.265 (17)

Figura 4.38. Diferentes vistas de la estructura de rayos X obtenida para compuesto P1 con una fórmula $\text{Ni}_3\text{L}'_4(\text{NO}_3)_2$.



Para $Ni_2L'_4(NO_3)_2$ la geometría octaédrica se encuentra distorsionada en cada centro debido a impedimentos estéricos de los ligantes y del nitrato que se encuentra presente, en esta estructura podemos observar que dos de los cuatro ligantes participan en la coordinación completamente con dos de los centros de níquel, es decir se coordinan por los átomos de nitrógeno y oxígeno tanto del proveniente de la fosfina oxidada como del grupo fenol del ligante, participa además una unidad de nitrato como puente entre dos de los centros metálicos. Los oxígenos provenientes del fenol, sirven como puente entre estos dos centros de níquel, pero además para un tercer centro, teniendo de esta forma oxígenos tripuentes, a este tercer centro de níquel se encuentran unidos dos ligantes más, estos se coordinan únicamente por los átomos de nitrógeno y oxígeno del fenol, dejando fuera de la coordinación a las fosfinas oxidadas, en este caso, los nitrógenos ocupan posiciones *cis* debido a impedimentos estéricos del ligante. A su vez, los oxígenos fenólicos de estas dos últimas unidades de ligante también forman puentes con los otros dos centros de níquel.

La hidrólisis ocurrida en el compuesto de P1 se piensa que se debe a la sal metálica utilizada ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ya que este es un compuesto higroscópico por lo que se tiene presencia de agua en el medio que puede favorecer la hidrólisis del ligante debido a que la formación de la base de Schiff es un proceso reversible.

En el caso del compuesto P2, al cual se se asignó una estructura NiL_2 , no fue posible obtener cristales para realizar la caracterización por rayos X, sin embargo se atribuye una geometría cuadrada, basados en las caracterizaciones realizadas y apoyada principalmente en el diamagnetismo observado en este compuesto.

4.3.4 Síntesis del compuesto de Cobalto

La síntesis del compuesto de Co(II) se llevó a cabo partiendo de $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ utilizando una proporción metal:ligante de 1:2 en metanol y a temperatura ambiente. El producto obtenido presentó una coloración verde muy oscuro, al intentar recrystalizar el compuesto de $CHCl_3$ (se hicieron recrystalizaciones sucesivas), se observó que no todo era soluble, una pequeña

fracción quedaba sin disolver, esta última posteriormente se intentó disolver utilizando otro disolvente y se encontró que era muy soluble en etanol, se separaron entonces dos fracciones del compuesto de Co(II), las cuales se identificaron como CoL_2 para el compuesto soluble en etanol y CoL'_2 para el compuesto soluble en CHCl_3 . Ambas fracciones fueron caracterizadas por IR, Masas, AE, Susceptibilidad magnética y UV-Vis. En este caso no fue posible obtener cristales adecuados para realizar la caracterización por rayos X.

En la figura 4.39 se muestran los espectros de IR obtenidos para las fracciones CoL_2 y CoL'_2 .

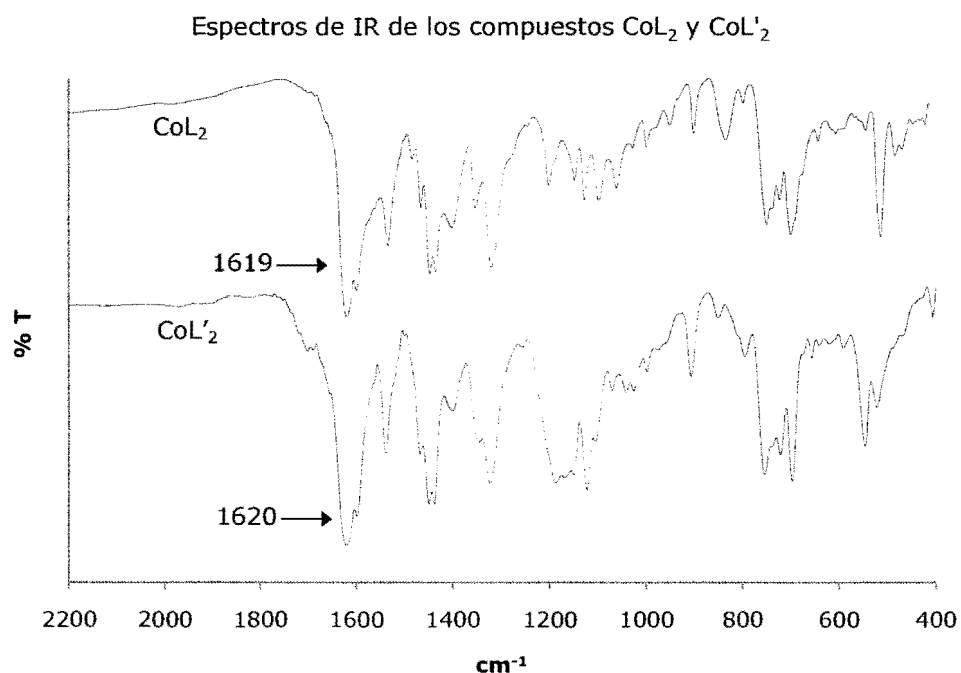


Figura 4.39. Espectros de IR de los compuestos CoL_2 y CoL'_2 .

En los espectros de ambos compuestos (CoL_2 y CoL'_2) podemos observar las señales correspondientes a la vibración $\text{C}=\text{N}$ de la base de Schiff en 1619 y 1620 cm^{-1} respectivamente estas señales no se encuentran bien definidas como las observadas para otros compuestos debido a que se tiene presencia de acetatos, de los cuales la vibración $\text{C}=\text{O}$ aparece dentro de esta región y es por esto que se observa una señal desdoblada y ancha. Se pueden observar

diferencias importantes entre los dos compuestos alrededor de 1200 cm^{-1} ya que en el espectro de CoL'_2 se distingue la aparición de nuevas bandas que al igual que en el compuesto CuL'_2 se deben a vibraciones $\text{P}=\text{O}$, y que no se observan en el espectro CoL_2 , aunado a esto se observan diferencias en la región de vibraciones de fosfinas ($690\text{-}760\text{ cm}^{-1}$), la presencia de las vibraciones descritas anteriormente nos proveen evidencia para diferenciar entre los dos compuestos. También es posible observar otras vibraciones en ambos espectros, como las de metilenos entre $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, y bandas de aromáticos por encima de 3000 cm^{-1} (ver espectro completo en la sección de anexos, figura 8.4).

La espectrometría de masas fue una caracterización importante para este compuesto, porque de la misma manera que para el compuesto de Cu(II) , es posible observar fragmentos correspondientes a los productos sin oxidar (CoL_2) y oxidado (CoL'_2), en las figuras 4.40 y 4.41 se presentan respectivamente los espectros obtenidos de ambos compuestos.

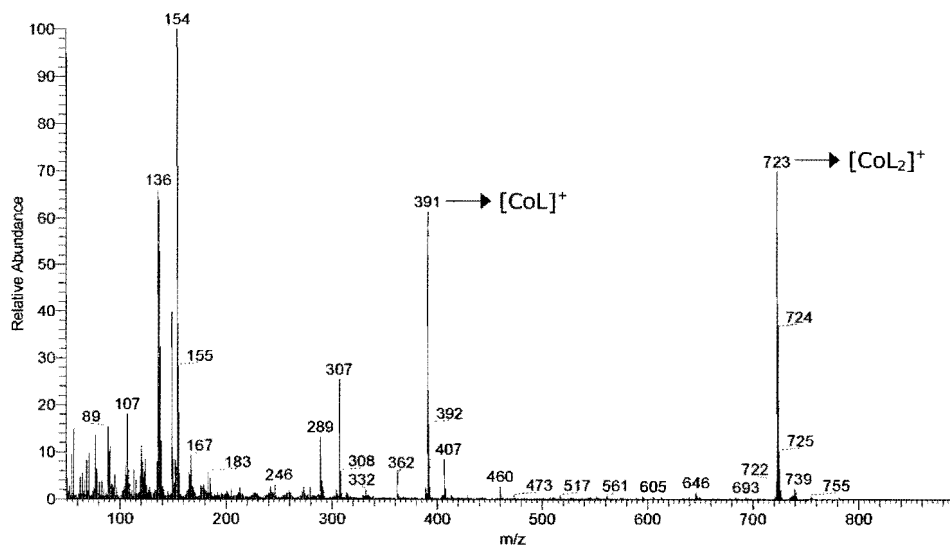


Figura 4.40. Espectro de masas obtenido por FAB^+ del compuesto CoL_2 .

Podemos observar que los espectros difieren de manera importante entre los dos compuestos, en el espectro para CoL_2 (no oxidado) se observan principalmente los siguientes fragmentos, $[\text{CoL}]^+=391\text{ m/z}$ $\{\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NOPCo}\}$ y $[\text{CoL}_2]^+=723\text{ m/z}$ $\{\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\}$, es posible observar la presencia de un

fragmento de intensidad mucho menor correspondiente a $[\text{CoL}+\text{O}]^+=407$ m/z, que indica la oxidación del ligante, sin embargo debido a la intensidad de las señales, esta es una fracción muy pequeña con respecto a la señal del fragmento sin oxidar.

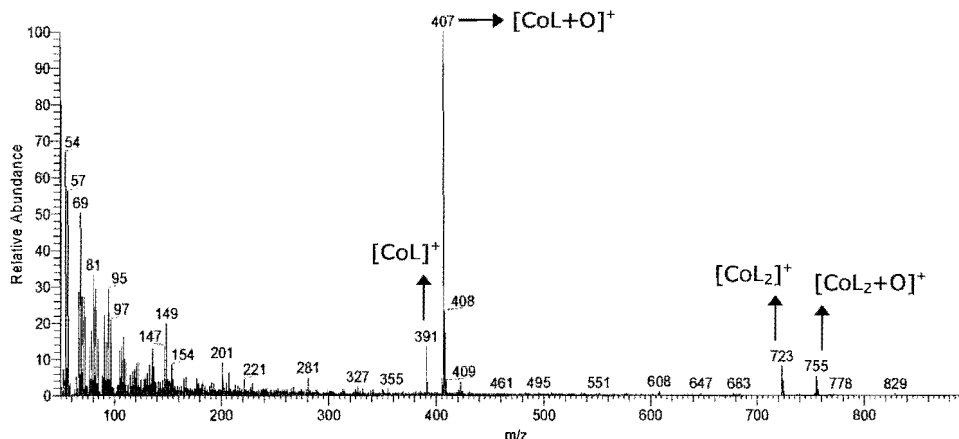


Figura 4.41. Espectro de masas obtenido por FAB⁺ del compuesto CoL'₂.

Por otro lado tenemos el espectro de CoL'₂ en el que se observa la aparición de nuevas señales, pudiendo identificar los siguientes fragmentos, $[\text{CoL}]^+=391$ m/z $\{\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NOPCo}\}$; $[\text{CoL}+\text{O}]^+=407$ m/z $\{\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{PCo}\}$; $[\text{CoL}_2]^+=723$ m/z $\{\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Co}\}$ y $[\text{CoL}_2+2\text{O}]^+=755$ m/z $\{\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Co}\}$, los fragmentos con presencia de oxígeno, corresponden a fragmentos con el ligante oxidado, estos fragmentos son de una intensidad considerable (a diferencia del compuesto CoL'₂), lo que nos lleva a pensar que el ligante en el compuesto CoL'₂ se encuentra oxidado. De esta manera encontramos claras diferencias entre las dos fracciones aisladas del compuesto de Co^{II}, teniendo suficiente evidencia de la presencia de compuesto oxidado en uno de los casos (CoL'₂) y pudiendo diferenciar entre ellos con la caracterización realizada hasta el momento. Basados en los fragmentos $[\text{CoL}_2]^+$ podemos suponer que el centro metálico se está oxidando de Co²⁺ a Co³⁺ debido a que estos fragmentos son positivos y no neutros, lo cual se confirma con el análisis elemental.

El análisis elemental de los dos compuestos, considerando que uno de ellos contiene ligante oxidado, nos provee información acerca de la composición de cada uno, de esta forma se podría observar una diferencia entre los

productos sin oxidar y oxidado ya que su composición es diferente. En la tabla 21 se presentan los resultados obtenidos de este análisis para ambos compuestos.

Tabla 21. Resultados de análisis elemental obtenidos para CoL_2 y CoL'_2 .

Compuesto	Elemento	% Esperado	% Obtenido	% Error
$\text{CoL}_2(\text{Ac})$	C	67.51	54.86	-
	H	5.27	4.74	-
	N	3.57	3.03	-
$\text{CoL}'_2(\text{Ac})$	C	64.86	63.38	2.27
	H	5.07	5.40	6.58
	N	3.43	3.16	7.92

En el caso del compuesto CoL_2 la fórmula propuesta de 1 metal por 2 ligantes no se ajusta correctamente a los resultados obtenidos, sin embargo, para el compuesto $\text{CoL}'_2(\text{Ac})$ se propone una fórmula de $(\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ que se ajusta adecuadamente a los resultados que se obtuvieron lo que confirma que corresponde al compuesto que contiene las fosfinas oxidadas. Podemos observar que en las fórmulas propuestas se encuentra un ión acetato, lo que indicaría la oxidación del centro metálico a Co^{3+} , el ion acetato de esta forma se encuentra fuera de la esfera de coordinación.

Se realizó también la medición de susceptibilidad magnética para obtener el momento magnético del compuesto, esta medición se hizo únicamente con el compuesto CoL^M_2 que es en el que se encuentra la mezcla de los productos sin oxidar y oxidado, ya que se tenía la cantidad de muestra necesaria para realizar las mediciones, posteriormente, al separar los productos, se obtuvo una pequeña cantidad de los dos lo cual no permitió repetir las mediciones con los productos separados. En la tabla 22 se muestran los resultados obtenidos para la mezcla de los dos productos.

Tabla 22. Resultados de susceptibilidad y momento magnético del compuesto CoL^{M}_2 .

Compuesto	χ_g emu g^{-1}	μ (Obtenida) MB	μ (Esperada) MB*
CoL^{M}_2	0.609×10^{-5}	3.39	4.90

* Valores esperados para Co^{3+} (octaédrico).

El momento magnético obtenido para este compuesto (3.39 M.B.) es más bajo al del esperado para una configuración d^6 de Co^{3+} , que presenta cuatro electrones desapareados, lo cual es razonable ya que se tiene la mezcla de los dos productos (sin oxidar y oxidado) lo que hace que el valor del momento magnético disminuya.

Se obtuvieron los espectros de UV-Vis de los compuestos CoL_2 y CoL'_2 , en el primer caso como el compuesto no es soluble en disolventes halogenados el experimento se realizó en metanol y debido a que se tenía muy poco producto para realizar la determinación de los coeficientes de absorptividad únicamente se obtuvieron los espectros para poder comparar con los de CoL'_2 . Para el caso de CoL'_2 se obtuvieron los espectros de diclorometano a partir de estos se determinaron los coeficientes de absorptividad, también se obtuvieron espectros de metanol para poder comparar con los obtenidos de CoL_2 . La pureza de los compuestos no es la óptima, como pudimos observar por análisis elemental, además de que su separación fue únicamente mediante solubilidad y puede contener mezcla de los dos productos, esto puede ser una fuente de error en la determinación de la magnitud de los coeficientes de absorptividad.

En la figura 4.42a, se presenta el espectro obtenido en CH_2Cl_2 para la mezcla de los productos CoL_2 y CoL'_2 al que identificamos como CoL^{M}_2 , el espectro corresponde a una concentración de 1.6×10^{-5} M. En este espectro es posible distinguir claramente tres máximos (λ_1 , λ_2 y λ_4), sin embargo alrededor de 260 nm también se puede considerar la presencia de otro máximo que no se alcanza a definir completamente ($\lambda_{2'}$).

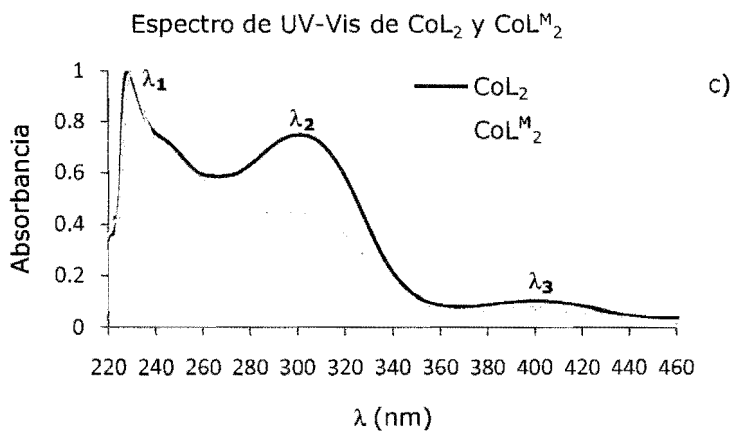
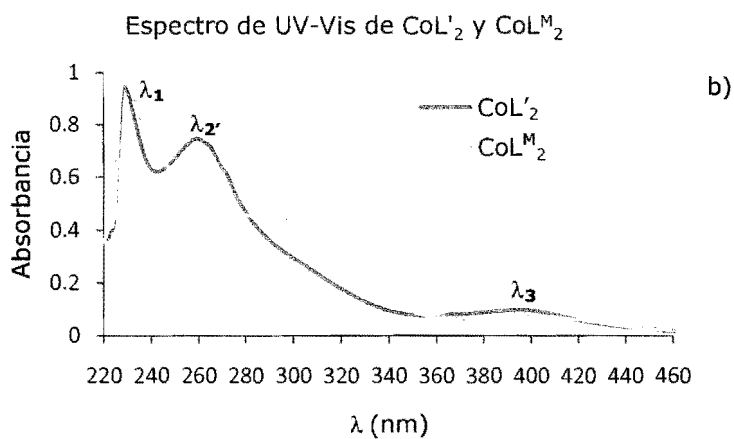
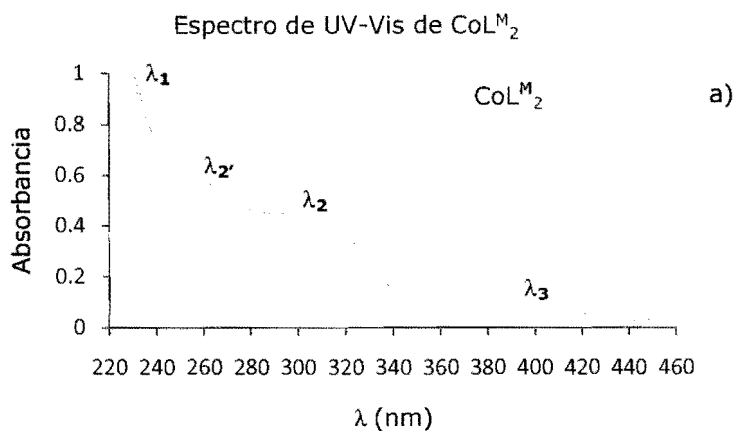


Figura 4.42.
Espectros de UV-Visible
obtenidos para
los compuestos
a) CoL^{M}_2 , b)
 CoL'_2 y c) CoL_2 .

Posteriormente, al separar los productos sin oxidar y oxidado, se obtuvieron los espectros correspondientes en CHCl_2 para el caso de CoL'_2 y en metanol para CoL_2 que se muestran en las figuras 4.42b y 4.42c y que se encuentran comparados con el espectro de CoL^M_2 .

Al realizar la comparación con CoL^M_2 podemos observar que en el caso de CoL'_2 se define la banda correspondiente a λ_2 y desaparece la banda correspondiente a λ_2 , mientras que en el espectro de CoL_2 ocurre de manera opuesta, se define λ_2 y desaparece λ_2 , esta diferencia nos lleva a la suposición de que en efecto tenemos la presencia de dos compuestos diferentes, los cuales podemos diferenciar por la aparición ya sea de λ_2 para el producto sin oxidar o λ_2 para el producto oxidado, se confirma también la presencia de los dos compuestos en CoL^M_2 ya que se observan las dos señales, notando que es más intensa λ_2 por lo que se podría pensar que en un inicio se obtuvo preferencialmente el producto correspondiente a CoL_2 , con muy poca presencia de CoL'_2 y que en el proceso de recristalización del producto se fue favoreciendo la oxidación del mismo, obteniendo posteriormente el producto oxidado como fracción mayoritaria.

A continuación, en la figura 4.43 se presentan los espectros obtenidos para la región del visible correspondientes a transiciones del tipo *d-d* del metal para los tres productos obtenidos CoL^M_2 , CoL_2 y CoL'_2 . Encontramos que el espectro de CoL^M_2 tiene más similitud con el espectro de CoL_2 (producto no oxidado) que con el espectro del producto CoL'_2 (oxidado), lo que concuerda con la suposición hecha anteriormente de tener en el producto inicial que corresponde a CoL^M_2 , preferentemente el producto sin oxidar (CoL_2).

Como se mencionó previamente, no fue posible determinar los coeficientes de absorptividad para el espectro del compuesto CoL_2 (no oxidado), ya que no se conoce la concentración utilizada, sin embargo, para los compuestos CoL^M_2 y CoL'_2 los coeficientes se presentan en las tablas 23 y 24 respectivamente que corresponden a cada máximo observado.

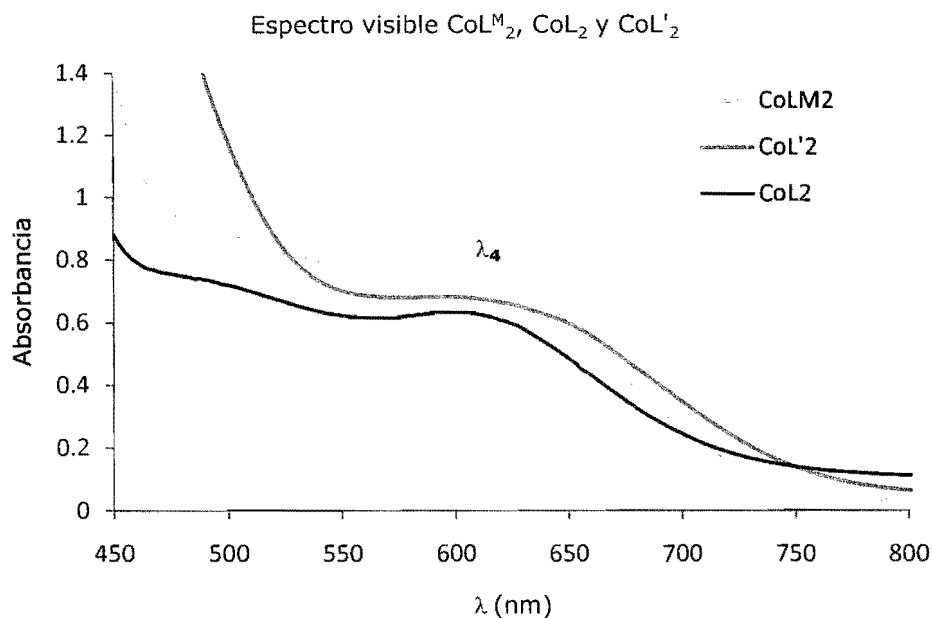


Figura 4.43. Espectros obtenidos en la región del visible para los compuestos CoL^{M_2} (CH_2Cl_2), CoL'_2 (CH_2Cl_2) y CoL_2 (MeOH).

Tabla 23. Valores de λ , ϵ y transiciones asignadas para el espectro de UV-Vis obtenido en CH_2Cl_2 de la mezcla de los productos del compuesto de Co^{II} con el ligante.

λ (nm)	ϵ ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Transición
$\lambda_1=229$	60 700	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_2=298$	27 500	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_3=398$	4 030	3d metal $\rightarrow \pi^*$ ligante
$\lambda_4=600$	620	$d \rightarrow d$

Tabla 24. Valores de λ , ϵ y transiciones asignadas para el espectro de UV-Vis del compuesto CoL'_2 obtenido en CH_2Cl_2 .

λ (nm)	ϵ ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Transición
$\lambda_1=229$	41 400	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_2=260$	32200	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_3=396$	4 480	3d metal $\rightarrow \pi^*$ ligante
$\lambda_4=598$	265	$d \rightarrow d$

En el caso de CoL^M_2 podemos observar que los valores de ϵ para $\lambda_1=229$ nm y $\lambda_2=298$ nm son elevados, esto nos lleva a pensar que las transiciones que ocurren son del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ pertenecientes al ligante ya que además se encuentran en la región del UV. Para $\lambda_3=398$ nm que se encuentra en el límite con la región del visible, observamos que presenta un coeficiente de absorptividad de $4\,030 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, este valor sugiere que la transición es debida a una transferencia de carga, que en este caso se encuentra favorecida del metal a orbitales libres de antienlace del ligante. Por último encontramos una banda dentro de la región del visible (λ_4), la cual claramente es debida a transiciones del tipo $d \rightarrow d$ del metal, esto se infiere por la región en la que se encuentra y el valor obtenido de ϵ , el cual es muy bajo ($620 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), esta última transición es además la responsable de la coloración verde oscuro muy intenso que presenta el compuesto.

Para el caso de CoL'_2 encontramos de nuevo cuatro máximos en el espectro, en este compuesto a diferencia de CoL^M_2 no se observa λ_2 , ya que esta banda desaparece y se define λ_2' , tenemos de esta manera a $\lambda_1=229$ nm y $\lambda_2'=260$ nm que presentan valores grandes de ϵ , por lo que se asignaron como transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ pertenecientes al ligante, la modificación en λ_2' podría explicarse ya que se modifican las transiciones del ligante debido a la oxidación de las fosfinas. Para $\lambda_3=396$ nm, el valor del coeficiente de absorptividad disminuye ($4\,480 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), entrando en el intervalo de transiciones debidas a transferencias de carga, por lo que se asignó como del tipo metal-ligante. Finalmente tenemos $\lambda_4=598$ nm, observando que esta longitud de onda es muy

parecida a la obtenida para el compuesto CoL^{M}_2 pero el valor de ϵ se ve modificado a $265 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, conociendo este valor podemos establecer que esta transición corresponde a transiciones $d \rightarrow d$ del metal, siendo también la responsable de la coloración verde oscuro que presenta el compuesto siendo igual que para CoL^{M}_2 .

Con la caracterización realizada para este compuesto, podemos establecer que en su síntesis se obtienen los productos sin oxidar y oxidado, los cuales se pueden separar por su diferencia de solubilidad ya que el compuesto sin oxidar (CoL_2) es muy soluble en etanol e insoluble en CHCl_3 , mientras que el compuesto oxidado (CoL'_2) se encontró que es muy soluble en CHCl_3 , de esta manera al separarlos y caracterizarlos mediante las técnicas presentadas es posible establecer diferencias entre los dos compuestos. Al observar que se tiene la presencia de Co^{3+} y debido a que ambos compuestos (CoL_2 y CoL'_2) presentan un momento magnético distinto de cero, se podría sugerir una estructura octaédrica de alto espín, ya que los compuestos de bajo espín presentan un comportamiento diamagnético.

4.3.5 Síntesis del compuesto de Paladio

La síntesis del compuesto de Pd(II) se llevó a cabo con una proporción metal:ligante de 1:1 partiendo de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en metanol y a temperatura ambiente para evitar la reducción del paladio a Pd^0 , el producto obtenido presentó una coloración amarilla, la caracterización se realizó por IR, Masas, AE y UV-Vis, en este caso no se realizó la determinación de momento magnético debido a que se obtiene un compuesto diamagnético, ya que Pd(II) adopta una geometría cuadrada predominantemente, tampoco fue posible obtener cristales del tamaño adecuado para realizar la caracterización por rayos X. El espectro de IR obtenido para este compuesto se muestra en la figura 4.44.

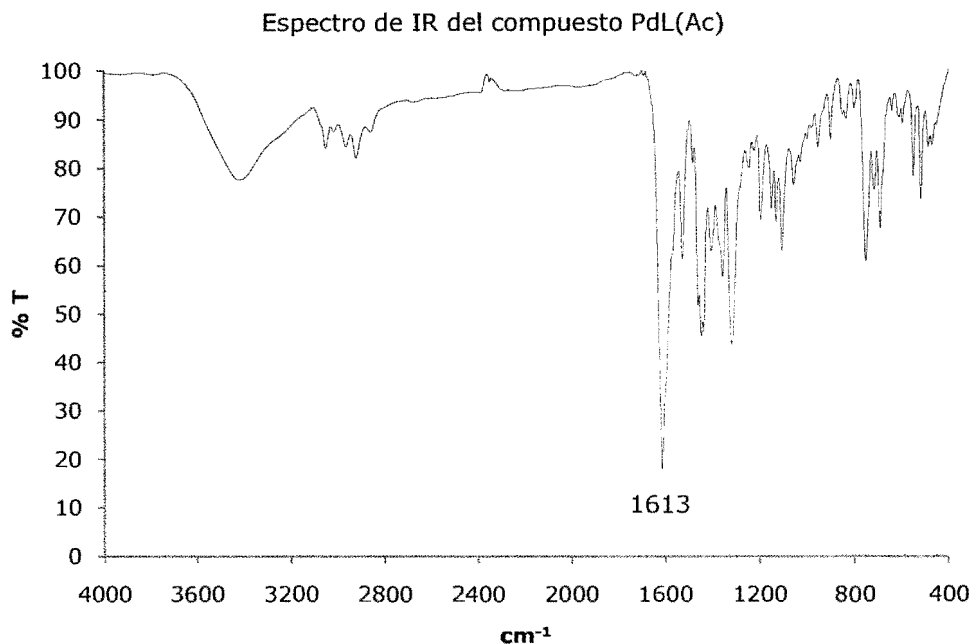


Figura 4.44. Espectro de IR del compuesto PdL(Ac).

En el espectro se puede apreciar la banda correspondiente a la vibración C=N que es debida a la formación de la base de Schiff en 1613 cm^{-1} , esta señal al igual que en los compuestos anteriores se encuentra desplazada hacia frecuencias más bajas con respecto al ligante libre (1632 cm^{-1}) debido a la coordinación con el metal. Se observan también otras vibraciones como las de metilenos entre $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, vibraciones C-H de aromáticos por encima de 3000 cm^{-1} y vibraciones de fosfinas de $690\text{-}755\text{ cm}^{-1}$.

La espectrometría de masas realizada por FAB^+ se muestra en la figura 4.45, en la cual fue posible asignar el fragmento que aparece en 438 m/z que corresponde a $[\text{PdL}]^+ \{ \text{PdC}_{21}\text{H}_{19}\text{NOP} \}$. En el espectro no se observa la presencia considerable de otros fragmentos correspondientes al complejo ni de fragmentos con correspondientes al compuesto oxidado, por lo que el fragmento mencionado fue el único que se pudo asignar y concuerda con lo esperado para una coordinación metal:ligante de 1:1, se observa que aparecen más picos a menores valores de m/z sin embargo estos se pueden deber a fragmentaciones del ligante.

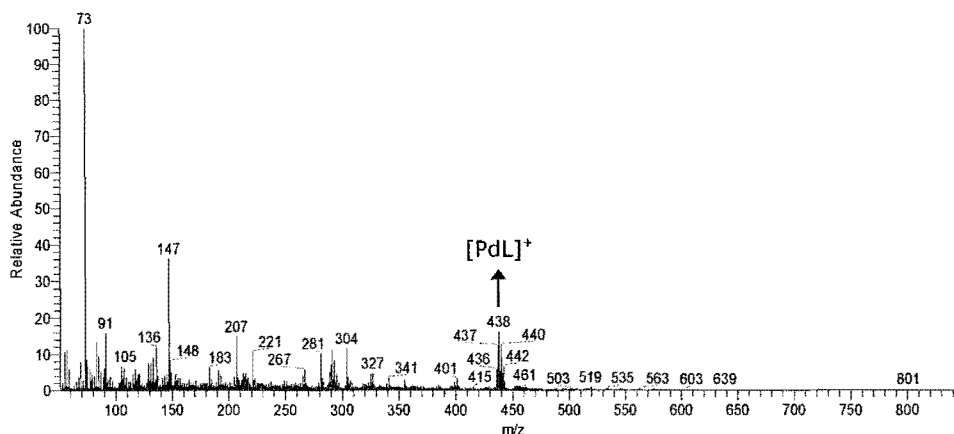


Figura 4.45. Espectro de masas obtenido por FAB⁺ del compuesto PdL(Ac).

La caracterización por análisis elemental realizado para C, H y N (tabla 25), concuerda para una fórmula de $[\text{Pd}(\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NOP})(\text{CH}_3\text{COO})]$ que corresponde al producto esperado 1:1 (PdL), en el cual podemos observar que tenemos la presencia de un ion acetato que se encuentra completando la carga del complejo de Pd^{2+} , esto nos lleva a proponer que el compuesto obtenido sea tetracoordinado, de esta manera los tres átomos donadores del ligante participan ocupando tres sitios de coordinación y el cuarto sitio se encuentra ocupado por un ión acetato. Los porcentajes de error obtenidos en este análisis se encuentran dentro de un intervalo considerable para C y N, este porcentaje sube un poco en H; sin embargo se encuentra dentro de un intervalo aceptable para suponer que el compuesto obtenido corresponde a la fórmula propuesta, PdL(AcO).

Tabla 25. Resultados de análisis elemental obtenidos para el compuesto PdL(AcO).

Elemento	% Esperado	% Obtenido	% Error
C	55.49	54.78	1.26
H	4.45	4.02	9.72
N	2.81	2.83	0.62

Se determinó el espectro de UV-Vis para este compuesto en diclorometano, para el cual se realizó la determinación de los coeficientes de absorptividad molar (ϵ) y en base a estos resultados se asignaron los tipos de transiciones para cada señal observada en el espectro. En la figura 4.46 se muestra el espectro de UV-Vis obtenido para el compuesto PdL(Ac) correspondiente a una concentración de 2.8×10^{-5} M y el espectro obtenido para el ligante (3.2×10^{-5} M y 2.0×10^{-2} M).

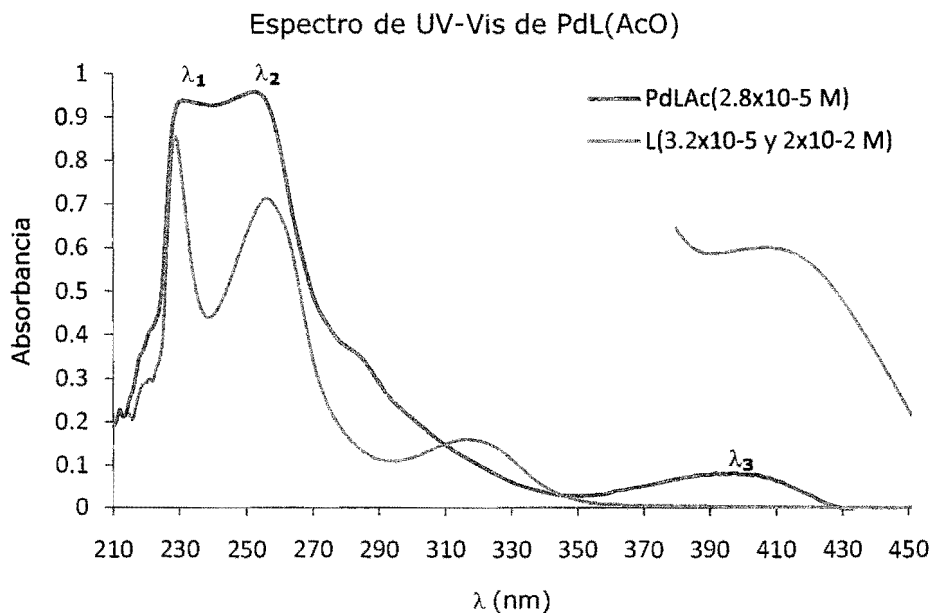


Figura 4.46. Espectro de UV-Vis del compuesto PdL(AcO) y el ligante.

Dentro del intervalo mostrado en el espectro (210-450 nm) podemos observar tres máximos, en donde λ_1 y λ_2 se encuentran dentro de la región del ultravioleta, mientras que λ_3 se encuentra en los límites con el visible. Al compararlo con el espectro del ligante, observamos una banda menos en el espectro de PdL(AcO), que probablemente se encuentre oculta por λ_1 y λ_2 , ya que alrededor de 290 nm se alcanza a observar una pequeña banda muy débil, dado que es de menor intensidad no se distingue muy bien. En la tabla 26 se

muestran las longitudes de onda obtenidas para cada máximo, los valores de los coeficientes de absorptividad obtenidos y las transiciones asignadas.

Tabla 26. Valores de λ , ϵ y transiciones asignadas para el espectro de UV-Vis del compuesto PdL(AcO) en CH₂Cl₂.

λ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Transición
$\lambda_1=231$	34 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_2=252$	34 200	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_3=398$	3 800	3d metal $\rightarrow \pi^*$ ligante

Podemos observar que los valores del coeficiente de absorptividad para λ_1 y λ_2 son muy parecidos y tienen un valor grande (34 000 y 34 200 Lmol⁻¹cm⁻¹ respectivamente), esto sugiere que las transiciones que ocurren son del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ debidas al ligante. Para λ_3 encontramos que el valor de ϵ disminuye considerablemente (3 800 Lmol⁻¹cm⁻¹) respecto a los valores mencionados anteriormente, esta señal se encuentra dentro del intervalo esperado para las transferencias de carga, que como se ha venido mencionando el tipo de transferencia que se ve favorecida es la metal-ligante, sin embargo para metales de la segunda y tercera serie de transición, el acoplamiento espín-orbita es más importante y debe ser considerado⁸¹. Esta señal, al igual que en los demás compuestos aparece en la región cercana al visible y es la que genera la ligera coloración amarilla en el compuesto.

Con la caracterización realizada hasta el momento podemos establecer que el producto obtenido es el correspondiente al compuesto de coordinación de 1 metal con 1 ligante con un ión acetato incluido en la coordinación (proveniente de la sal precursora utilizada) para completar la carga 2+ del paladio. Al presentarse una coordinación 1:1 se propone que el ligante se encuentre coordinado por los tres átomos donadores (NOP), esto debido a que Pd(II) es un metal de carácter blando, lo que favorece la coordinación del átomo de fósforo. De esta forma se propone la formación de un compuesto tetracoordinado en el que el cuarto sitio de coordinación está ocupado por el ión acetato (AcO). Este compuesto es diamagnético por lo que para poder explicar este comportamiento

la geometría que tiene que adoptar el compuesto es una cuadrada ya que al tener Pd^{2+} una configuración d^8 no presenta electrones desapareados para esta geometría. De esta forma se propone que el compuesto $\text{PdL}(\text{AcO})$ presentado anteriormente sea tetracoordinado con una geometría cuadrada.

4.3.6 Síntesis del compuesto de Platino

El compuesto de $\text{Pt}(\text{II})$ se sintetizó con una proporción metal:ligante 1:1 partiendo de $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, debido a que este es soluble en agua pero el ligante no lo es, la síntesis se hizo utilizando una mezcla de disolventes (agua, metanol), que se describe en el capítulo de desarrollo experimental. El compuesto obtenido PtLCl se caracterizó por IR, espectrometría de masas, AE y UV-Vis, debido a que no fue posible obtener cristales adecuados para la caracterización con difracción de rayos X, ésta no se realizó. El espectro obtenido de la caracterización por IR se muestra en la figura 4.47.

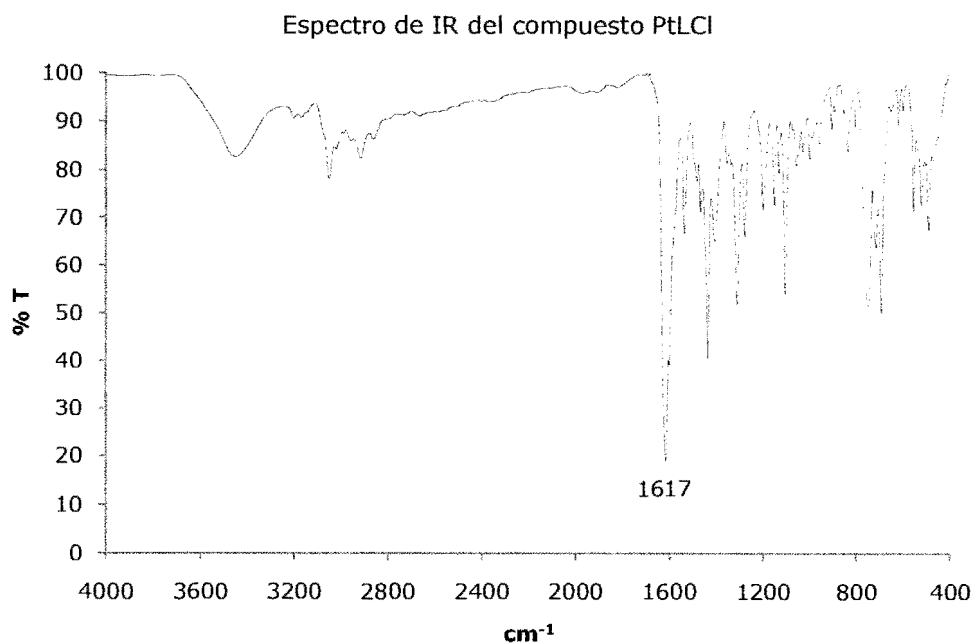


Figura 4.47. Espectro de IR del compuesto PtLCl.

Podemos observar la señal de $\nu(\text{C}=\text{N})$ debida a la presencia de la base de Schiff en 1617 cm^{-1} , nuevamente el desplazamiento de esta señal con respecto a la del ligante libre (1632 cm^{-1}) se debe a la coordinación con el centro metálico. Se observan también otras bandas características, como las debidas a vibraciones de metilenos entre $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, vibraciones C-H de aromáticos por encima de 3000 cm^{-1} y las vibraciones características de fosfinas entre $690\text{-}750\text{ cm}^{-1}$.

El compuesto PtLCl se caracterizó también por espectrometría de masas, el espectro se muestra en la figura 4.48. Se identificaron tres fragmentos importantes: en 527 m/z correspondiente a $[\text{PtL}]^+$ $\{\text{PtC}_{21}\text{H}_{19}\text{NOP}\}$, en 712 m/z que corresponde a $[\text{PtLP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ $\{\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{NOP}_2\text{Pt}\}$, el cual contiene una unidad de fosfina que puede provenir de una hidrólisis del ligante o que pudo generarse durante el experimento, y por último se encuentra el fragmento identificado en 869 m/z correspondiente a $[\text{PtL}_2+\text{H}]^+$ $\{\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}+\text{H}\}$. Observamos entonces que se tienen los productos de coordinación 1:1 y 1:2 (M:L), por la intensidad de las señales podríamos sugerir que se tiene principalmente el producto 1:2, sin embargo como veremos en los demás análisis, estos concuerdan más para el producto 1:1, lo que nos lleva a pensar que el otro producto de igual manera que el fragmento con la unidad de fosfina adicional pudieron generarse durante el experimento.

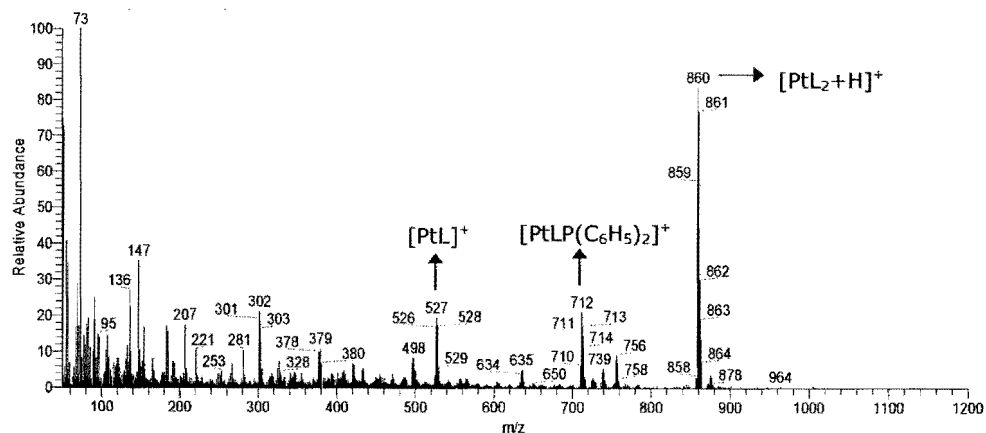


Figura 4.48. Espectro de masas obtenido por FAB⁺ del compuesto PtLCl.

Los resultados de análisis elemental para C, H y N del compuesto PtL se presentan en la tabla 27, estos resultados se ajustan mejor para una fórmula de $[\text{Pt}(\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NOP})\text{Cl}]$, que corresponde al producto 1:1, de acuerdo esta fórmula se tiene un ion cloruro adicional al ligante completando la carga de Pt^{2+} . Los porcentajes de error obtenidos en el análisis se encuentran dentro de un intervalo considerable para C y H, sin embargo es un poco alto para N, esto puede deberse a pequeñas impurezas de trietilamina en el compuesto ya que es la única fuente de nitrógeno adicional que se utilizó como materia prima, a pesar de esto, la fórmula propuesta es la que más se ajusta a los resultados obtenidos.

Tabla 27. Resultados de análisis elemental obtenidos para el compuesto PtLCl.

Elemento	% Esperado	% Obtenido	% Error
C	44.80	47.52	6.07
H	3.40	3.43	0.82
N	2.48	2.78	12.28

La última caracterización de este compuesto fue la espectroscopia de UV-Vis que se realizó en diclorometano, a partir del espectro obtenido se hizo la determinación de los coeficientes de absortividad molar (ϵ) y en base a estos resultados se asignaron los tipos de transiciones para cada máximo observado. En la figura 4.49 se muestra el espectro de UV-Vis obtenido para el compuesto PtLCl y el espectro obtenido para el ligante.

Dentro del intervalo mostrado en el espectro, que va de 220 a 450 nm podemos observar que se encontraron cuatro máximos definidos claramente, en donde λ_1 , λ_2 y λ_3 se encuentran dentro de la región del ultravioleta, mientras que λ_4 se encuentra en los límites con el visible. Podríamos sugerir la presencia de una quinta banda de absorción (λ_5) sin embargo no se encuentra bien definida y no se pudo encontrar un máximo dentro de ese intervalo. Al comparar el espectro con el obtenido para el ligante se observa que se tiene la presencia del mismo número de bandas sin considerar a λ_5 , en la tabla 28 se muestran

las longitudes de onda obtenidas para cada máximo, los valores de los coeficientes de absorptividad y las transiciones asignadas.

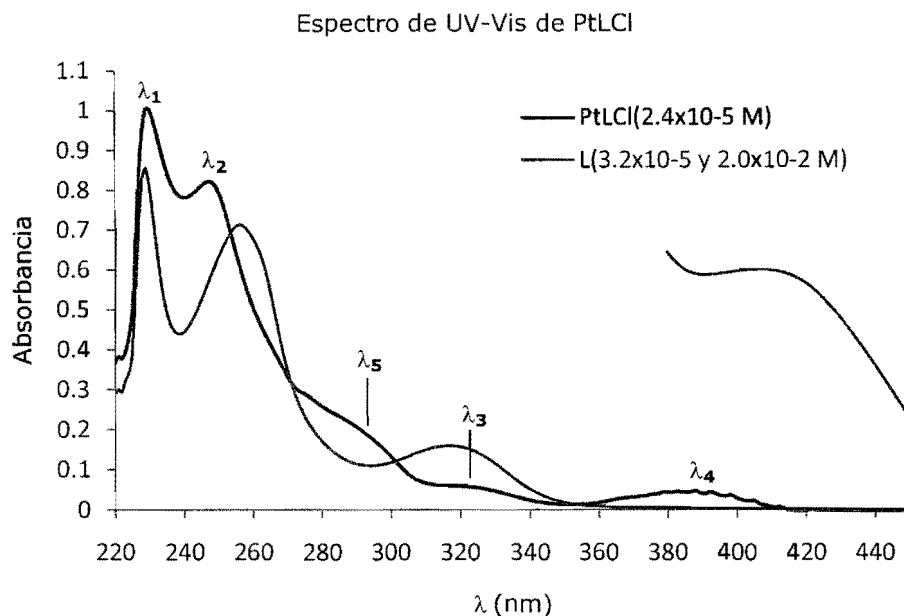


Figura 4.49. Espectro de UV-Vis del compuesto PtLCl y el ligante.

Tabla 28. Valores de λ , ϵ y transiciones asignadas para el espectro de UV-Vis del compuesto PtLCl en CH_2Cl_2 .

λ (nm)	ϵ ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Transición
$\lambda_1=229$	40 900	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_2=247$	32 700	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\lambda_3=314-319$	3 270-3 240	3d metal $\rightarrow \pi^*$ ligante
$\lambda_4=383$	2 270	3d metal $\rightarrow \pi^*$ ligante

En la tabla observamos que los valores de los coeficientes de absorptividad para λ_1 y λ_2 son grandes ($40\,900$ y $32\,700 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), y dado que se encuentran en la región del UV se trata de transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ debidas

al ligante. Para λ_3 y λ_4 encontramos que el valor de ϵ disminuye considerablemente en ambos casos, estas transiciones tienen valores que se encuentran dentro del intervalo esperado para una transferencia de carga del tipo metal-ligante y nuevamente se espera una importante contribución debido al acoplamiento espín-órbita por lo que no se puede hacer una clara distinción entre estos dos tipos de transiciones, λ_4 que se encuentra más cercana a la región del visible es la que determina la coloración ligeramente amarilla en el compuesto.

Con la caracterización realizada para este compuesto, podemos proponer una estructura, ya que observamos por masas el producto 1:1 metal-ligante y por análisis elemental se confirma este producto en lugar del 1:2. De esta forma, al igual que para el compuesto de paladio se propone un compuesto tetracoordinado en el que participan los tres átomos donadores del ligante (NOP), nuevamente el átomo de fósforo participa en la coordinación ya que tanto este como el centro metálico de Pt(II) son de naturaleza blanda lo que favorece esta situación. Se tiene también la presencia de un ión cloruro completando la carga 2+ del platino. Este compuesto presenta un comportamiento diamagnético por lo que la geometría que adopta corresponde a una cuadrada.

5 CONCLUSIONES

Basándose en los resultados y el análisis realizado del ligante y de los compuestos de coordinación sintetizados, así como en el estudio teórico incluido fue posible llegar a las siguientes conclusiones.

1. Se llevó a cabo exitosamente la síntesis del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol, el cual tiene en su estructura átomos donadores N, O y P, es decir sistemas atómicos con carácter tanto duro como blando; este ligante tiene como característica principal la presencia de un grupo funcional imina el cual es mejor conocido como base de Schiff.
2. En vista de que el ligante puede presentar un equilibrio tautomérico entre la estructura enol-imina y la ceto-amina, se ha calculado una curva de energía potencial. El cálculo hecho dentro de la teoría de funcionales de la densidad (B3LYP/6-311++G(d,p)) predice la formación del tautómero enol-imina como la estructura de menor energía, la cual tiene un puente de hidrógeno intramolecular entre el hidrógeno del enol y el nitrógeno de la imina (O-H...N), el cálculo predice entonces de manera correcta la formación del tautómero más estable, lo cual se confirmó mediante la comparación de la estructura de rayos X del ligante con la estructura obtenida por optimización de la geometría, obteniendo diferencias de las distancias de enlace promedio entre ambas estructuras menores a 0.161%.
3. Se efectuó la síntesis de compuestos de coordinación con el ligante estudiado con metales de la primera, segunda y tercera serie de transición: Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II) y Pt(II) en donde se observó que dependiendo del ion metálico no solo se obtiene el compuesto de coordinación esperado sino que puede observarse también la oxidación tanto del metal como del ligante o la hidrólisis de este último.
4. Se probaron y compararon distintas rutas de síntesis encontrándose que de ellas la síntesis directa es de la que se obtuvieron mejores

rendimientos (75-95%) con excepción del compuesto de CuL_2 realizado en atmósfera de nitrógeno y donde apenas se tuvo un rendimiento del 40%.

Dependiendo del carácter duro o blando del átomo donador así como de la flexibilidad del mismo debido a la cadena de dos carbonos presente en el ligante sintetizado se le confieren distintas propiedades en la coordinación con diferentes metales, en donde destacan los siguientes aspectos.

5. En el caso del compuesto de Zn(II) se presenta una coordinación de dos ligantes por cada átomo del metal dando lugar al compuesto ZnL_2 , el que adopta una geometría tetraédrica distorsionada en la que participan únicamente los átomos de nitrógeno y oxígeno en la coordinación, debido a que estos átomos son de carácter duro al igual que el centro metálico de Zn(II) favoreciendo esto su coordinación, algo muy diferente ocurre en el caso del átomo de fósforo el cual es blando y no participa en la coordinación.
6. En el compuesto de Cu(II) encontramos que se obtienen dos productos, uno en donde las fosfinas se encuentran oxidadas (CuL'_2). Dado que el proceso de oxidación ocurre en disolución, en presencia de oxígeno, se requieren condiciones especiales de atmósfera inerte para obtener el producto sin oxidar (CuL_2). La estructura que presenta el compuesto CuL'_2 corresponde a una geometría cuadrada en la que solamente participan en la coordinación los átomos de nitrógeno y oxígeno enélico, dejando fuera a las fosfinas oxidadas. Se espera que el producto sin oxidar presente también una geometría cuadrada, que en estado sólido forme especies poliméricas de Cu-Cu haciendo que disminuya el momento magnético debido a acoplamientos antiferromagnéticos en esta especie.
7. El compuesto de Ni(II) sintetizado a partir de $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presenta nitratos en su estructura y además por espectrometría de masas se observa la hidrólisis del ligante, que fue corroborada posteriormente con la estructura de rayos X, en donde se observó también un trímero de níquel (II), en esta estructura cada centro de Ni(II) presenta una

geometría octaédrica que se encuentra distorsionada y donde además un ion nitrato participa en la coordinación con dos de los iones metálicos. La hidrólisis ocurrida en este compuesto probablemente se debe a la sal metálica utilizada ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ya que esta es higroscópica, por lo que el agua presente en el medio puede favorecer la hidrólisis del ligante.

8. El compuesto de Ni(II) preparado a partir de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aunque en este caso no fue posible llevar a cabo la determinación estructural, en virtud del diamagnetismo observado en este compuesto se infiere que la geometría del ion metálico debe ser plana.
9. En el compuesto de Co(II) observamos una oxidación del centro metálico a Co(III) y la presencia tanto de la especie con fosfinas oxidadas como de la que no está oxidada, a pesar de esto su separación es relativamente fácil por diferencias de solubilidad. Ambas especies muestran tener un momento magnético diferente de cero por lo que al tratarse de Co(III) se presupone una geometría octaédrica de alto espín.
10. Para los compuestos de Pd(II) y Pt(II) cambia sustancialmente el carácter del centro metálico, que al ser blando favorece la coordinación del átomo de fósforo del ligante, teniendo de esta forma una coordinación de 1 metal por 1 ligante. Ambos compuestos presentan una geometría cuadrada en la que tres de los sitios de coordinación se encuentran ocupados por el ligante y el cuarto se encuentra ocupado por un ion acetato en el caso de Pd(II) y cloruro para Pt(II).

6 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se da una descripción detallada de los procedimientos seguidos en la síntesis de los precursores utilizados **1** y **2**, del ligante **L**, así como de los compuestos derivados de la coordinación con los centros metálicos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) y Pt(II). También se incluyen los detalles técnicos de los equipos utilizados en la caracterización de todos los compuestos mencionados anteriormente.

6.1 Reactivos, equipo, disolventes y manipulación

Los reactivos trifenilfosfina, terbutóxido de potasio, clorhidrato de cloroetilamina, salicilaldehído, trietilamina, así como las sales metálicas $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Pd(CH_3COO)_2$ y $[PtCl_4]K$, se encuentran disponibles comercialmente, fueron de grado analítico y se usaron sin ninguna purificación previa; mientras que las materias primas para la preparación del ligante, difenilfosfina y (2-aminoetil)difenilfosfina, fueron sintetizadas en el laboratorio.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en dos diferentes equipos, con un espectrofotómetro marca Perkin Elmer FT-IR 1605 y con un espectrofotómetro marca Perkin Elmer FT-IR Spectrum RX I, todos en fase sólida mediante la preparación de pastillas de KBr.

Los espectros de RMN de 1H y ^{31}P fueron adquiridos en un equipo Varian Unity INOVA de 300 MHz. Los espectros de ^{31}P fueron desacoplados de 1H . Los desplazamientos químicos (δ), se reportan en ppm con respecto a una referencia interna de TMS $\delta^1H=0$ ppm para los espectros de 1H y una referencia externa de H_3PO_4 $\delta^{31}P\{^1H\}=0$ ppm para los espectros de ^{31}P .

Los espectros de masas para el ligante, se obtuvieron de un espectrómetro de masas marca LECO modelo Pegasus 4D, la introducción de la muestra fue por Cromatografía de Gases con un equipo marca Agilent modelo 6890N utilizando una columna capilar con fase DB-5MS (5% Fenil-metilsilicón) de 10 m de longitud y 0.18 mm de diámetro. Los espectros de los compuestos de coordinación con los diferentes metales se obtuvieron mediante la técnica de

FAB con un espectrómetro de masas marca Thermo-Electron modelo DFS (Double Focus Sector), con introducción directa de la muestra. La matriz utilizada para la obtención de los espectros por FAB⁺ fue alcohol nitrobenílico usando iones de cesio como gas de bombardeo con una temperatura de la cámara menor a 50°C, con detección de iones positivos en ambos casos.

El análisis elemental de todos los compuestos se determinó en un equipo FISIONS modelo EA1108 (C, H, N y S). Tanto los resultados obtenidos por masas y por análisis elemental fueron comparados con un programa de simulación de análisis elemental y espectros de masas desarrollado por el Dr. Armando Marín Becerra.

Los datos de rayos X fueron colectados a temperatura ambiente en un equipo Oxford Diffraction Gemini "A" equipado con una fuente de rayos X de molibdeno incrementada con un monocromador de grafito Mo κ_α y un detector CCD-Atlas. Todas las reflexiones fueron colectadas utilizando la técnica " ω -scan" con $\Delta\omega=1.0^\circ$. Los parámetros de la celda unitaria fueron obtenidos de un refinamiento de mínimos cuadrados. A todos los datos se les aplicó la corrección por absorción empírica. La estructura se resolvió utilizando el programa SHELXLS-97 (Sheldrik, 1997) y se refinó con SHELLXL-97. Todos los átomos distintos de hidrógeno fueron localizados en el mapa de densidad. 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 for Windows (Farrugia, 1997).

Todos los equipos mencionados anteriormente pertenecen a la USAI de la Facultad de Química, UNAM.

Los análisis de susceptibilidad magnética se realizaron en una balanza magnética marca JM (Magnetic Susceptibility Balance) automática. Los espectros de UV-Visible se obtuvieron de un equipo Hewlett Packard modelo 8453 con control de temperatura y arreglo Peltier 89090A, la temperatura de la celda fue de 25 °C.

El disolvente THF con el que se trabajó en la síntesis de difenilfosfina se secó previamente y se destiló bajo atmósfera de nitrógeno. Los disolventes utilizados tanto para las síntesis del ligante y los compuestos de coordinación,

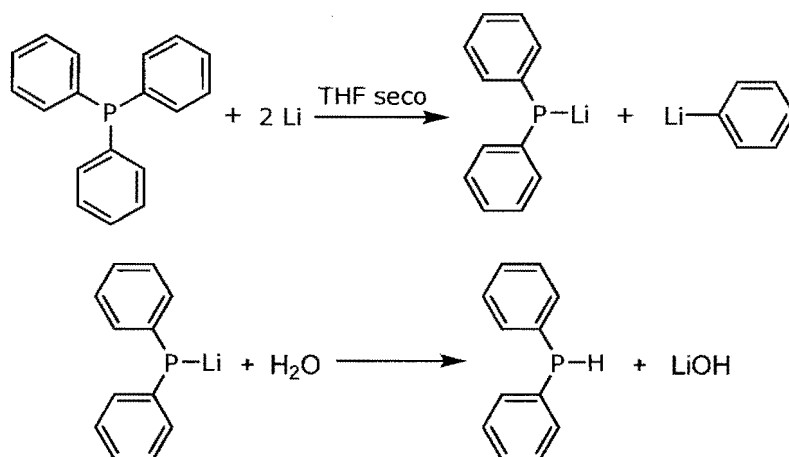
así como para las purificaciones realizadas por recristalización y para las técnicas de cristalización fueron de grado analítico y se utilizaron sin ningún tratamiento previo.

Las síntesis de difenilfosfina así como del compuesto de cobre(II) se realizaron utilizando una línea de vacío bajo atmósfera de nitrógeno mediante técnicas Schlenk convencionales. La síntesis del ligante y de los demás compuestos de coordinación se realizó sin condiciones especiales de atmósfera o temperatura.

6.2 Síntesis de materias primas

6.2.1 Síntesis de difenilfosfina

La reacción se llevó a cabo con base en la propuesta de V.D. Bianco⁷³ con algunas modificaciones en las cantidades utilizadas de acuerdo a las siguientes reacciones:



Esquema 12

En un matraz de bola de dos o tres bocas de 1L, se destilan bajo corriente de nitrógeno 700 mL de THF seco y purificado. Se adicionan al matraz bajo agitación magnética 100 g (0.3812 moles) de trifenílfosfina, una vez disuelta, se agregan 5.5 g (0.7925 moles) de litio en trozos pequeños. La mezcla se agita a

temperatura ambiente hasta que el litio esté completamente disuelto adquiriendo una coloración rojo intenso.

El matraz se enfría en un baño de hielo-agua y con la ayuda de un embudo de adición, lentamente se adicionan 200 mL de agua destilada para hidrolizar el difenilfosfuro de litio. Durante este tiempo, la disolución se clarifica hasta quedar prácticamente incolora y con la aparición de precipitados blancos de hidróxido de litio.

Se evaporan alrededor de 500 mL de THF en un rotavapor y la mezcla se transfiere a un embudo de extracción, la difenilfosfina se extrae con dos porciones de 100 mL de éter etílico, las fases etéreas se lavan con dos porciones de 100 mL de HCl 10% P/V y finalmente con dos porciones de 100 mL de agua destilada. Las fases etéreas se dejan secando con sulfato de sodio anhidro (24 hrs), posteriormente se filtran y se elimina el exceso de éter en el rotavapor. El producto crudo es transferido a un matraz de bola pequeño para una destilación en la línea de vacío utilizando un aparato de destilación Kugelrohr.

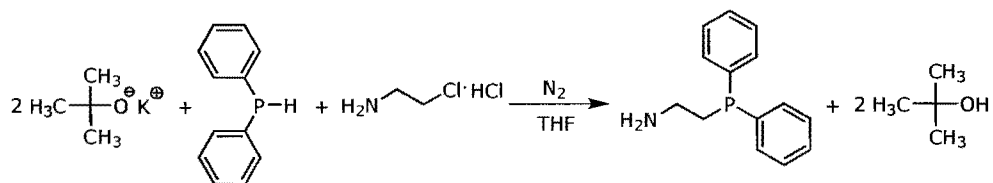
Se obtuvieron 51.7201 g (0.2776 moles, 48.3 mL) de difenilfosfina, correspondiente a un rendimiento de 72.76%, el producto se guarda bajo atmósfera de nitrógeno ya que es susceptible a oxidación.

RMN-¹H (CDCl₃): δ 5.4 ppm (1H, d, ¹J_{HP} = 218.7 Hz, P-H), δ 7.2-7.8 ppm (10H, m, aromáticos);

RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ -40.5 ppm (1P, s, Ph₂P); producto oxidado, δ 21.2 ppm (s, Ph₂P=O).

6.2.2 Síntesis de (2-aminoetil)difenilfosfina

La preparación está basada en un método reportado en la literatura⁷⁴ con ligeras modificaciones de acuerdo al siguiente esquema de reacción.



Esquema 13

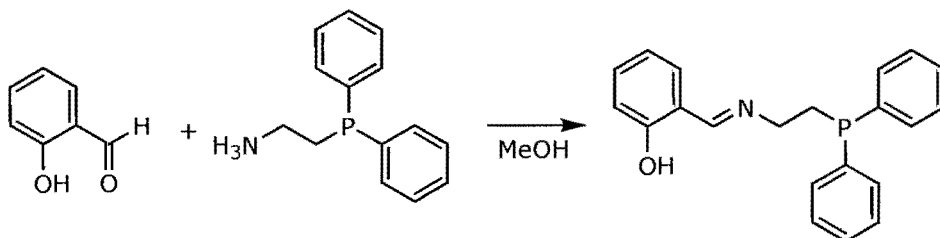
En un matraz de tres bocas de 250 mL adaptado con un termómetro, se destilan aproximadamente 100 mL de THF seco bajo atmósfera de nitrógeno, se agregan 5 mL (5.35 g, 0.0282 mol) de difenilfosfina recién preparada, 8.5 g (0.076 mol) de ^tBuOK, la mezcla se deja bajo agitación magnética a temperatura ambiente por 1 hr, durante la cual la reacción adquiere un color naranja intenso. Pasado este tiempo, la reacción se pone en un baño de hielo-agua, se agregan 3.24 g (0.0282 mol) de clorhidrato de cloroetilamina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$) y se deja con agitación magnética por 48 hrs, durante este tiempo la coloración naranja desaparece a una coloración blanca. Para asegurar que la reacción este completa se calienta bajo reflujo por 40 min en un baño de aceite.

Posteriormente se agregan 20 mL de HCl al 10% P/V, se realizan 3 extracciones con porciones de 25 mL de benceno, se agregan lentejas de NaOH a la fase acuosa hasta pH básico y se realizan otras 3 extracciones con porciones de 25 mL de benceno. Las fases orgánicas se juntan y se agrega Na_2SO_4 anhidro para secarlas por 24 hrs. Después de esto la mezcla se filtra y con ayuda del rotavapor se evapora el disolvente de la mezcla de reacción para obtener el producto crudo. Para su purificación el producto se disuelve en ~20 mL de éter, se pasa a través de una columna de alúmina de aproximadamente 5 cm (como una filtración), y se lava con 200 mL de éter, el producto oxidado se retiene en la alúmina. Finalmente, se evapora el disolvente y se obtiene la etilaminfosfina pura. Se obtuvieron 3.78 g (16.4 mmol) de un líquido viscoso incoloro, lo cual corresponde a un rendimiento del 59%. El producto se dejó guardado bajo N_2 ya que es susceptible a la oxidación.

RMN-¹H (CDCl_3): δ 1.36 ppm (2H, s, NH_2), δ 2.26 ppm (2H, m, P- CH_2), δ 2.85 ppm (2H, m, N- CH_2), δ 7.20-7.60 ppm (10H, m, aromáticos).

RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ -22.15 ppm (1P, s, Ph₂P); producto oxidado, δ 30.93 ppm (s, Ph₂P=O).

6.3 Síntesis del ligante 2-((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol



Esquema 14

Se disuelven 3.4 g (14.83 mmol) de (2-aminoetil)difenilfosfina recién preparada en 100 mL de metanol y se agregan 1.81 g (14.83 mmol, 1580 μL) de salicilaldehído. La disolución se agita por 1 hr a temperatura ambiente, durante este tiempo aparece la coloración amarilla del producto. La reacción es enfriada en un congelador por 24 hrs con la aparición de un precipitado amarillo el cual se aísla por medio de una filtración al vacío y se lava con metanol frío y éter. El volumen del filtrado se reduce bajo vacío y es enfriado nuevamente por 24 hrs para obtener más producto. Se obtuvieron 4.7321 g (14.19 mmol) correspondientes a un rendimiento del 95.2%.

IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1632 cm⁻¹, $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3433 cm⁻¹, $\nu(\text{P}-\text{C})$ 690-760 cm⁻¹; $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1281 cm⁻¹.

RMN-¹H (CDCl₃): δ 8.246 ppm (1H, s, N=CH), δ 2.5 ppm (2H, m, P-CH₂), δ 3.7 ppm (2H, m, N-CH₂), δ 6.8-7.6 ppm (14H, m, aromáticos).

RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ -20.103 ppm (1P, s, Ph₂P); producto oxidado, δ 32.04 ppm (s, Ph₂P=O).

AE: Calculado para C₂₁H₁₉NOP (C, 75.66; H, 6.04; N, 4.20%); encontrado (C, 76.36; H, 6.05; N, 4.20%).

CG-Masas IE: 9.9 min; [L]⁺=333 m/z (M⁺); [L-105]⁺=228 m/z {C₁₄H₁₅NP}; [L-212]⁺=121 m/z {C₇H₇ON}; [L-225]⁺=108 m/z {C₇H₈O}; [C₆H₅]⁺=77 m/z.

6.4 Síntesis de los compuestos de coordinación de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) y Pt(II) con el ligante -((2-(difenilfosfin)etilimin)metil)fenol

La síntesis de los compuestos de coordinación se presenta conforme al orden en que fueron sintetizados y se realizó por tres métodos distintos como se mostró en el Esquema 8.

Síntesis por transmetalación. El compuesto se genera partiendo de otro complejo metálico ya sintetizado con la sal metálica correspondiente, ocurriendo un intercambio del metal (los complejos se generan a partir del complejo de Zn).

Síntesis *in situ*. Se genera el ligante en el medio de reacción y se hace reaccionar con la sal metálica correspondiente.

Síntesis directa. El ligante ya sintetizado se hace reaccionar con la sal metálica correspondiente.

6.4.1 Síntesis del compuesto de zinc

Síntesis *in situ*. En un matraz erlenmeyer de 50 mL se pesaron 0.3 g (1.3085 mmol) de $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ y se disolvieron en 20 mL de CH_3OH con agitación magnética, se adicionaron entonces 140 μL (0.1598 g, 1.3085 mmol) de salicilaldehído y se dejó con calentamiento ligero por 30 min. La coloración amarilla de la solución indica la formación de la base de Schiff. Pasado este tiempo se adicionaron 200 μL (0.1456 g, 1.4394 mmol) de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ para favorecer la desprotonación del ligante. Por otro lado, en un matraz de 25 mL se disolvieron 0.1446 g (0.6528 mmol) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de CH_3OH , se agregaron lentamente a la mezcla de reacción y se dejó con calentamiento ligero por 20 min. Al enfriar se observó la aparición de pequeños cristales amarillos en forma de agujas que se deben al complejo de Zn^{II} y que fueron aislados mediante una filtración al vacío. Se obtuvieron 0.2647 g de un polvo cristalino ligeramente amarillo lo que corresponde a un rendimiento del 55.4%.

Las síntesis *in situ* realizadas para los demás compuestos siguen un procedimiento análogo, variando únicamente las cantidades y la sal metálica utilizada.

Síntesis directa. En un matraz erlenmeyer de 50 mL se pesaron 0.2198 g (0.6594 mmol) del ligante **L** (base de Schiff) sintetizado y se disolvieron en 30 mL de CH₃OH con agitación magnética, se adicionaron entonces 100 μL (0.0734 g, 0.7253 mmol) de (C₂H₅)₃N. Por otro lado, en un matraz de 25 mL se disolvieron 0.0724 g (0.3297 mmol) de Zn(CH₃COO)₂·2H₂O en 10 mL de CH₃OH, esta disolución se adicionó lentamente a la disolución del ligante y se dejó con calentamiento ligero por 20 min. Se observó de nuevo la formación de cristales amarillos que se aislaron mediante una filtración al vacío. Se obtuvieron 0.2272 g que corresponden a un rendimiento del 94.4%.

Las síntesis para los demás complejos mediante esta ruta tienen un procedimiento similar, variando solamente en las cantidades y en la sal metálica que fueron utilizadas.

IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1619 cm⁻¹; $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3434 cm⁻¹; $\nu(\text{P}-\text{C})$ 696-751 cm⁻¹.

AE: Calculado para C₄₂H₃₈N₂O₂P₂Zn (C, 69.09; H, 5.25; N, 3.84); encontrado (C, 69.62; H, 5.14; N, 4.16%).

Masas FAB⁺: [ZnL₂+H]⁺=729 m/z; [ZnL]⁺=396 m/z.

RMN-¹H (CDCl₃): δ 8.0 ppm (1H, s, N=CH), δ 2.3 ppm (2H, m, P-CH₂), δ 3.5 ppm (2H, m, N-CH₂), δ 6.4-7.6 ppm (14H, m, aromáticos).

6.4.2 Síntesis del compuesto de cobre

Síntesis por transmetalación. En un matraz erlenmeyer de 50 mL se pesaron 0.05 g (0.6875 mmol) del compuesto de Zn(II) y se disolvieron en 20 mL de CH₃OH con agitación magnética. Por otra parte, en un matraz de 25 mL se disolvieron 0.0137 g (0.0753 mmol) de Cu(CH₃COO)₂ en 10 mL de CH₃OH esta presenta una coloración azul turquesa, la disolución anterior se agregó lentamente a la disolución del compuesto de Zn(II) y se dejó con calentamiento ligero por 20 min. La disolución final presentó un color verde oscuro y se observó la formación de un precipitado color verde que se debe al complejo de

Cu(II), el cual se aisló mediante una filtración al vacío. Se obtuvieron 0.0317 g que corresponden a un rendimiento del 63.3%.

Las síntesis por transmetalación realizadas para los demás complejos siguen el mismo procedimiento, variando únicamente la sal metálica utilizada.

Síntesis *in situ*. La síntesis se realizó de manera análoga a la descrita anteriormente utilizando las siguientes cantidades 0.3 g (1.3085 mmol) de $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, 140 μL (0.1598 g, 1.3085 mmol) de salicilaldehído, 200 μL (0.1456 g, 1.4394 mmol) de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ y 0.1189 g (0.6543 mmol) de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. La disolución final presentó una coloración verde oscuro observándose la presencia de precipitado que se aisló mediante una filtración al vacío. Se obtuvieron 0.3299 g de un polvo verde, lo que corresponde a un rendimiento del 69.2%.

Síntesis directa. Se realizó de manera análoga a la descrita anteriormente con las siguientes cantidades 0.2198 g (0.6594 mmol) del ligante **L**, 100 μL (0.0726 g, 0.7253 mmol) de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ y 0.0599 g (0.3297 mmol) de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Se obtuvo una disolución verde oscuro de la cual se aislaron 0.1989 g de un polvo de color verde con un rendimiento del 82.2%.

Síntesis directa bajo N_2 . Se realizó otra síntesis de este compuesto bajo N_2 debido a que se observó que se requerían condiciones en ausencia de oxígeno, ya que en la ruta de síntesis convencional se tenían evidencias de producto oxidado. El procedimiento se realizó de la siguiente manera.

En un matraz Schlenk de 100 mL se colocaron ~70 mL de metanol y se burbujeó con una corriente de nitrógeno por alrededor de 15 min para eliminar el oxígeno que pudiera estar disuelto. En otro matraz Schlenk de 100 mL se pesaron 0.2198 g (0.6594 mmol) del ligante **L**, se agregó una barra de agitación y se purgó el matraz, posteriormente, con ayuda de una cánula se transfirieron ~50 mL de metanol al matraz con ligante y se puso en agitación magnética hasta que todo el ligante estuviera disuelto observándose una coloración amarilla. En otro Schlenk de 100 mL se pesaron 0.0599 g (0.3297 mmol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, se agregó una barra de agitación magnética y se purgó el matraz, con ayuda de una cánula y con agitación magnética, se transfirió la disolución del ligante al matraz con $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, la disolución adquiere una coloración

verde oscuro, con una jeringa se agregaron 100 μL (0.0726 g, 0.7253 mmol) de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, la mezcla de reacción se dejó en agitación hasta que se observó que todo el $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ estuviera disuelto. Una vez terminada la reacción, se evaporó el disolvente de la mezcla de reacción hasta 1/3 de su volumen en la línea de vacío, al evaporar el disolvente se observa la aparición de un precipitado verde. El producto se aisló por medio de una filtración al vacío, la cual se realizó rápidamente para evitar que se pudiera oxidar el compuesto de Cu^{II} . Se aislaron 0.0994 g de un polvo de color verde oscuro que corresponde a un rendimiento del 41.39%.

IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1617 cm^{-1} , $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3437 cm^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{C})$ 694-753 cm^{-1} ; producto oxidado: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1624 cm^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O})$ \sim 1186 cm^{-1} , $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3435 cm^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{C})$ 696-758 cm^{-1} ;

AE: Calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Cu}$ (C, 69.26; H, 5.25; N, 3.84%); encontrado (C, 69.26; H, 5.25; N, 3.84%). Calculado para el producto oxidado $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Cu}$ (C, 66.35; H, 5.03; N, 3.68%); encontrado (C, 67.58; H, 5.36; N, 3.63%).

Masas FAB⁺: $[\text{CuL}]^+=395$ m/z; $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^+=792$ m/z. Compuesto oxidado $[\text{CuL}+\text{O}]^+=411$ m/z; $[\text{CuL}_2+2\text{O}+\text{H}]^+=760$ m/z; $[\text{Cu}_2\text{L}_3+3\text{O}]^+=1172$ m/z.

6.4.3 Síntesis del compuesto de níquel

Síntesis por transmetalación a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se realizó de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente con las siguientes cantidades, se pesaron 0.05 g (0.6875 mmol) del compuesto de Zn(II) (L_2Zn), 0.02 g (0.0688 mmol) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El compuesto se aisló mediante una filtración al vacío. Se obtuvieron 0.0381 g de un sólido naranja que corresponden a un rendimiento del 77.0%.

Síntesis *in situ* a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La síntesis se realizó de manera análoga a la descrita anteriormente utilizando las siguientes cantidades 0.3 g (1.3085 mmol) de $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, 140 μL (0.1598 g, 1.3085 mmol) de salicilaldehído, 200 μL (0.1456 g, 1.4394 mmol) de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ y 0.1903 g (0.6543

mmol) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se obtuvieron 0.4071 g de un sólido naranja, lo cual corresponde a un rendimiento del 86.0%.

Síntesis directa utilizando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se realizó de manera análoga a la descrita anteriormente con las siguientes cantidades 0.2198 g (0.6594 mmol) del ligante **L**, 100 μL (0.0726 g, 0.7253 mmol) de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ y 0.0959 g (0.3297 mmol) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se aislaron 0.1799 g de un sólido naranja, esto corresponde a un rendimiento del 75.6%.

Síntesis directa utilizando $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Debido a la presencia de nitratos en el producto, se cambió la sal metálica por $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la síntesis se realizó de manera análoga a la descrita anteriormente con las siguientes cantidades 0.2198 g (0.6594 mmol) del ligante **L**, 100 μL (0.0726 g, 0.7253 mmol) de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ y 0.0820 g (0.3297 mmol) de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se obtuvieron 0.1902 g de un sólido color verde que corresponde a un rendimiento del 80.0%.

IR: Precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1608 cm^{-1} ; $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3428 cm^{-1} ; $\nu(\text{P}-\text{C})$ 692-744 cm^{-1} . Precursor $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1616 cm^{-1} ; $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3436 cm^{-1} ; $\nu(\text{P}-\text{C})$ 694-748 cm^{-1} .

AE: Precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, no se determinó composición; encontrado (C, 56.12; H, 5.44; N, 6.99%). Precursor $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ni}$ (C, 69.73; H, 5.29; N, 3.87); encontrado (C, 69.01; H, 5.32; N, 3.76%).

Masas FAB⁺: Precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NiL}_2+\text{H}]^+=723$ m/z; $[\text{NiL}+\text{L}^*]^+=619$ m/z; $[\text{NiL}+\text{O}]^+=406$ m/z; $[\text{NiL}]^+=390$ m/z; $\text{L}^*=\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NP}$. Precursor $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NiL}_2+\text{H}]^+=723$ m/z; $[\text{NiL}]^+=390$ m/z.

6.4.4 Síntesis del compuesto de cobalto

Síntesis por transmetalación. Se realizó de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente para esta síntesis con las siguientes cantidades, se pesaron 0.05 g (0.6875 mmol) del compuesto de Zn(II) (L_2Zn), 0.0187 g (0.0753 mmol) de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La disolución final presentó una coloración verde muy oscuro. El compuesto se aisló mediante una filtración al vacío. Se obtuvieron

0.0443 g de un sólido verde oscuro (casi negro) que corresponden a un rendimiento del 89.3%.

Síntesis *in situ*. La síntesis se realizó de manera análoga a la descrita anteriormente para el compuesto de Zn(II), utilizando las siguientes cantidades 0.3 g (1.3085 mmol) de $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, 140 μL (0.1598 g, 1.3085 mmol) de salicilaldehído, 200 μL (0.1456 g, 1.4394 mmol) de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ y 0.1630 g (0.6543 mmol) de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Se obtuvieron 0.4291 g de un sólido verde oscuro (casi negro) que corresponden a un rendimiento del 90.1%.

Síntesis directa. Se llevó a cabo de manera análoga a la descrita previamente para el compuesto de Zn(II) con las siguientes cantidades 0.2198 g (0.6594 mmol) del ligante **L**, 100 μL (0.0726 g, 0.7253 mmol) de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ y 0.0821 g (0.3297 mmol) de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Se obtuvieron 0.2402 g de un sólido verde oscuro (casi negro) que corresponden a un rendimiento del 93.2%.

IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1619 cm^{-1} ; $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3391 cm^{-1} ; $\nu(\text{P}-\text{C})$ 699-749 cm^{-1} . Compuesto oxidado, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1620 cm^{-1} ; $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3424 cm^{-1} ; $\nu(\text{P}-\text{C})$ 696-753 cm^{-1} .

AE: Calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Co}$ (C, 67.51; H, 5.27; N, 3.57); encontrado (C, 54.86; H, 4.74; N, 3.03%). Calculado para el producto oxidado $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Co}$ (C, 64.86; H, 5.07; N, 3.43%); encontrado (C, 63.38; H, 5.40; N, 3.16%).

Masas FAB⁺: $[\text{CoL}_2]^+$ =723 m/z; $[\text{CoL}]^+$ =391 m/z. Compuesto oxidado $[\text{CoL}_2+\text{O}]^+$ =755 m/z; $[\text{CoL}_2]^+$ =723 m/z; $[\text{CoL}+\text{O}]^+$ =407 m/z; $[\text{CoL}]^+$ =391 m/z.

6.4.5 Síntesis del compuesto de paladio

Síntesis directa. La síntesis de este compuesto se realizó de manera análoga a la descrita anteriormente variando únicamente la estequiometría de la reacción M:L a 1:1, se utilizaron las siguientes cantidades 0.2198 g (0.6594 mmol) del ligante **L**, 100 μL (0.0726 g, 0.7253 mmol) de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ y 0.1480 g (0.6594 mmol) de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Se obtuvieron 0.3125 g de un sólido amarillo que corresponden a un rendimiento del 95.2%.

IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1613 cm^{-1} ; $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3425 cm^{-1} ; $\nu(\text{P}-\text{C})$ 691-752 cm^{-1} .

AE: Calculado para $C_{23}H_{22}NO_3PPd$, (LPdAc), (C, 55.49; H, 4.45; N, 2.81); encontrado (C, 54.78; H, 4.02; N, 2.83%).

Masas FAB⁺: $[PdL]^+ = 438$ m/z.

6.4.6 Síntesis del compuesto de platino

Síntesis directa. De la misma manera, la reacción se llevó a cabo con estequiometría 1:1 (M:L), la síntesis se realizó de manera análoga a la descrita previamente con las siguientes cantidades 0.2198 g (0.6594 mmol) del ligante **L**, 100 μ L (0.0726 g, 0.7253 mmol) de $(C_2H_5)_3N$ y 0.2737 g (0.6594 mmol) de $K_2[PtCl_4]$. Se obtuvieron 0.2801 g de un sólido amarillo que corresponden a un rendimiento del 75.4%.

IR: $\nu(C=N)$ 1617 cm^{-1} ; $\nu(O-H)$ 3450 cm^{-1} ; $\nu(P-C)$ 692-746 cm^{-1} .

AE: Calculado para $C_{21}H_{19}NOPPt(Cl)$, (PtLCl), (C, 44.80; H, 3.40; N, 2.48); encontrado (C, 47.52; H, 3.43; N, 2.78%).

Masas FAB⁺: $[PtL_2+H]^+ = 860$ m/z; $[PtLP(C_6H_5)_2]^+ = 712$ m/z; $[PtL]^+ = 527$ m/z.

7 Bibliografía

1. Vigato, P. A.; Tamburini, S., Advances in acyclic compartmental ligands and related complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, (18-20), 1871-1995.
2. Canali, L.; Sherrington, D. C., Utilisation of homogeneous and supported chiral metal(salen) complexes in asymmetric catalysis. *Chemical Society Reviews* **1999**, 28, (2), 85-93.
3. Guerreiro, P.; Tamburini, S.; Vigato, P. A., From mononuclear to polynuclear macrocyclic or macroacyclic complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **1995**, 139, 17-143.
4. Gupta, K. C.; Sutar, A. K., Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, (12-14), 1420-1450.
5. Okawa, H.; Furutachi, H.; Fenton, D. E., Heterodinuclear metal complexes of phenol-based compartmental macrocycles. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, 174, (1), 51-75.
6. Youssef, N. S.; El-Zahany, E.; El-Seidy, A. M. A.; Caselli, A.; Fantauzzi, S.; Cenini, S., Synthesis and characterisation of new Schiff base metal complexes and their use as catalysts for olefin cyclopropanation. *Inorganica Chimica Acta* **2009**, 362, (6), 2006-2014.
7. Tidwell, T. T., Hugo (Ugo) Schiff, Schiff Bases, and a Century of β -Lactam Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1016-1020.
8. Calligaris, M.; Randaccio, L., In *Comprehensive Coordination Chemistry*, Wilkinson, G.; Guillard, R. D.; McCleverty, J. A., Eds. Pergamon: Oxford, 1987; Vol. 2, pp 715-738.
9. Hernández-Molina, R.; Mederos, A., In *Comprehensive Coordination Chemistry II*, McCleverty, J. A.; Meyer, T. J., Eds. Pergamon: 2004; Vol. 1, pp 411-446.
10. Mederos, A.; Dominguez, S.; Hernandez-Molina, R.; Sanchiz, J.; Brito, F., Coordinating ability of phenylenediamines. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 193-195, 913-939.
11. Hökelek, T.; Kilic, Z.; Isiklan, M.; Toy, M., Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part II. Structures of 1-[N-(2-pyridyl)aminomethylidene]-2(1H)naphthalenone (I) and bis[2-hydroxy- κ O-N-(2-pyridyl)-1-naphthaldiminato- κ N]zinc (II) (2). *Journal of Molecular Structure* **2000**, 523, (1-3), 61-69.
12. Nazir, H.; Yildiz, M.; Yilmaz, H.; Tahir, M. N.; Ülkü, D., Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-pyridil)-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine. *Journal of Molecular Structure* **2000**, 524, (1-3), 241-250.
13. Yildiz, M.; Kilic, Z.; Hökelek, T., Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part I. Structure of 1,8-di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane. *Journal of Molecular Structure* **1998**, 441, (1), 1-10.
14. Costamagna, J.; Vargas, J.; Latorre, R.; Alvarado, A.; Mena, G., Coordination compounds of copper, nickel and iron with Schiff bases derived from hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes. *Coordination Chemistry Reviews* **1992**, 119, 67-88.

15. Drew, M. G. B.; Nelson, J.; Nelson, S. M., Metal-ion-controlled transamination in the synthesis of macrocyclic Schiff-base ligands. Part 2. Stepwise synthesis, ring expansion/contraction, and the crystal and molecular structure of a ten-co-ordinate barium(II) complex. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1981**, (8), 1678-1684.
16. Boca, M.; Valigura, D.; Linert, W., NMR study of new ligands as products of condensation of 2- pyridinecarboxaldehyde-N-oxide with polyamines. *Tetrahedron* **2000**, 56, (3), 441-446.
17. Braunstein, P.; Pietsch, J.; Chauvin, Y.; Mercier, S.; Saussine, L.; DeCian, A.; Fischer, J., Phenyl nickel complexes with a chelating P,N ligand. Structures of $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{=NPh})\text{Ph}$ and $[\text{NiPh}\{\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{=NPh})\text{Ph}\}-\{\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{=NPh})\text{Ph}-\text{N}\}]$. *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* **1996**, (17), 3571-3574.
18. Dong, Y. B.; Smith, M. D.; Zur Loye, H. C., New inorganic/organic coordination polymers generated from bidentate schiff-base ligands. *Inorganic Chemistry* **2000**, 39, (21), 4927-4935.
19. Yamada, S., Advancement in stereochemical aspects of Schiff base metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 190-192, 537-555.
20. Yamada, S.; Takeuchi, A., The conformation and interconversion of schiff base complexes of nickel(II) and copper(II). *Coordination Chemistry Reviews* **1982**, 43, (C), 187-204.
21. Bullita, E.; Casellato, U.; Ossola, F.; Tomasin, P.; Vigato, P. A.; Russo, U., Synthesis, X-ray structural determination and Mössbauer characterization of Schiff bases bearing ferrocene groups, their reduced analogues and related complexes. *Inorganica Chimica Acta* **1999**, 287, (2), 117-133.
22. Caubet, A.; López, C.; Bosque, R.; Solans, X.; Font-Bardia, M., Palladium (II) and platinum (II) compounds containing bi- and terdentate ferrocenyl ligands. X-ray crystal structure of $\text{cis-}[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH=N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2\}\}\text{Cl}_2]$. *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 577, (2), 292-304.
23. Garnovskii, A. D.; Nivorozhkin, A. L.; Minkin, V. I., Ligand environment and the structure of Schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates. *Coordination Chemistry Reviews* **1993**, 126, (1-2), 1-69.
24. Garcia-Vazquez, J. A.; Romero, J.; Duran, M. L.; Sousa, A.; Garnovskii, A. D.; Burlov, A. S.; Garnovskii, D. A., Electrochemical synthesis of metal (II) complexes of Schiff base 2-tosylamino (2'-pyridyl)aniline: The crystal structure of bis-[2-tosylamino(2'-pyridyl)anilinato]cobalt(II). *Polyhedron* **1998**, 17, (9), 1547-1552.
25. Nivorozhkin, A. L.; Nivorozhkin, L. E.; Minkin, V. I.; Takhirov, T. G.; Diachenko, O. A., Molecular and crystal structure of fluxional bis[1-isopropyl-3-methyl-4-N-alkyl(aryl)aldiminopyrazole-5-thionato]nickel(II) complexes $[\text{pyr}(\text{N-CH}_3)_2\text{S}_2]\text{Ni}$, $[\text{pyr}(\text{N-Ph})_2\text{S}_2]\text{Ni}$, $[\text{pyr}(\text{N-t-Bu})_2\text{S}_2]\text{Ni}$. *Polyhedron* **1991**, 10, (2), 179-185.
26. Antsishkina, A. S.; Porai-Koshits, M. A.; Nivorozhkin, A. L.; Vasilchenko, I. S.; Nivorozhkin, L. E.; Garnovsky, A. D., Unusual trans-planar structure of the PdN_2S_2 coordination sphere with essential tetrahedral distortion. X-ray study of bis(1-isopropyl-3-methyl-4-cyclohexylaldimine-5-thiopyrazolato)-palladium(II). *Inorganica Chimica Acta* **1991**, 180, (2), 151-152.

27. Nivorozhkin, A. L.; Sukholenko, E. V.; Nivorozhkin, L. E.; Borisenko, N. I.; Minkin, V. I.; Grishin, Y. K.; Diachenko, O. A.; Takhirov, T. G.; Tagiev, D. B., The NMR study of inversion at the metal centre and ligand exchange processes of Hg^{II} bis-chelates: X-ray crystal structure of [pyr(NC₆H₁₁-c)S]₂Hg. *Polyhedron* **1989**, 8, (5), 569-575.
28. Crociani, L.; Bandoli, G.; Dolmella, A.; Basato, M.; Corain, B., New organometallic palladium(II) complexes containing PNN ligands - Synthesis, characterization and X-ray structure. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, (11), 1811-1820.
29. Ghilardi, C. A.; Midollini, S.; Moneti, S.; Orlandini, A.; Scapacci, G., Rhodium iminophosphine complexes as efficacious oxygen carriers. Crystal structure of a representative dioxygen adduct. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1992**, (23), 3371-3376.
30. Mudalige, D. C.; Ma, E. S.; Rettig, S. J.; James, B. R.; Cullen, W. R., Synthesis and X-ray Structure of an H₂S Complex, RuCl₂(P-N)(P(*p*-tolyl)₃)(SH₂) (P-N = *o*-(Diphenylphosphino)-*N,N*-dimethylaniline). *Inorganic Chemistry* **1997**, 36, (24), 5426-5427.
31. Sánchez, G.; Serrano, J. L.; Momblona, F.; Ruiz, F.; García, J.; Pérez, J.; López, G.; Chaloner, P. A.; Hitchcock, P., New mono- and bis(pentafluorophenyl)palladium(II) complexes with iminophosphine ligands. Crystal structure of [Pd(C₆F₅)(SC₆H₅)(*o*-Ph₂PC₆H₄-CH=NⁱPr)]. *Polyhedron* **2001**, 20, (6), 571-578.
32. Sánchez, G.; Serrano, J. L.; Moral, M. A.; Pérez, J.; Molins, E.; López, G., New cyclometalated palladium(II) complexes with iminophosphines: Crystal structures of [Pd(C X N)(*o*-Ph₂PC₆H₄-CH=NR)][PF₆] (C X N=azobenzene, R=Et; C X N=2-phenylpyridine, R=Me). *Polyhedron* **1999**, 18, (23), 3057-3064.
33. Brunner, H.; Fürst, J., Asymmetric catalysis 87. Enantioselective allylation of 1,5-dimethylbarbituric acid with Pd catalysts and new optically active PN ligands. *Inorganica Chimica Acta* **1994**, 220, (1-2), 63-66.
34. Costes, J. P., Synthetic possibilities of the 2,4-pentanedione-1,2-diaminoethane system: An overall view. *Polyhedron* **1987**, 6, (12), 2169-2175.
35. Kwiatkowski, M.; Kwiatkowski, E.; Olechnowicz, A.; Ho, D. M.; Deutsch, E., New nickel(II) and palladium(II) complexes with unsymmetrical quadridentate Schiff bases derived from 8-amino-4-methyl-5-aza α -oct-3-en-2-one. Crystal and molecular structure of [4,10-dimethyl-3-(nitroso- χ N)-5,9-(diaz- χ^2 N)-trideca-3,10-diene-2,12-(dionato- χ O)(2-)]nickel(II). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1990**, (8), 2497-2502.
36. Costes, J. P.; Fenton, D. E., Compartmental ligands. Part 6. Transition-metal complexes of a non-symmetric, acyclic, Schiff base derived from heptane-2,4,6-trione,1-(*o*-hydroxyphenyl)butane-1,3-dione, and 1,2-diaminoethane. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2235 - 2239.
37. Kwiatkowski, M.; Kwiatkowski, E.; Olechnowicz, A.; Ho, D. M.; Deutsch, E., Mono- and di-nuclear nickel(II) complexes with Schiff bases derived from 4-substituted 2,6-diformylphenol and 7-amino-4-methyl-5-azahept-3-en-2-one; Crystal and molecular structure of [4-chloro-2,6-bis(4-methyl-2-oxo-5,8-diazanona-3,8-dienyl)phenolato(3-)] dinickel(II)

- bromide hemihydrate. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1990**, (10), 3063-3069.
38. Costes, J. P.; Fernandez-Garcia, M. I., Easy synthesis of 'half-units': their use as ligands or as precursors of non-symmetrical Schiff base complexes. *Inorganica Chimica Acta* **1995**, 237, (1-2), 57-63.
 39. Nowicka, B.; Samotus, A.; Szklarzewicz, J.; Heinemann, F. W.; Kisch, H., Oxocyno complexes of molybdenum(IV) and tungsten(IV) with Schiff base ligands derived from salicylaldehyde and aliphatic amines. Crystal structure of $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mo}(\text{CN})_3\text{O}(\text{ensal})] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (Hensal = N-salicylideneethylenediamine). *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* **1998**, (23), 4009-4013.
 40. Root, C. A.; Hoeschele, J. D.; Cornman, C. R.; Kampf, J. W.; Pecoraro, V. L., Structural and spectroscopic characterization of dioxovanadium(V) complexes with asymmetric Schiff base ligands. *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, (18), 3855-3861.
 41. Tandon, S.; Chander, S.; Thompson, L. K., Ligating properties of tridentate Schiff base ligands, 2-[[2-(2-pyridinylmethyl)imino]methyl]phenol (HSALIMP) and 2-[[[2-(2-pyridinyl)ethyl]imino]methyl]phenol (HSALIEP) with zinc(II), cadmium(II), nickel(II) and manganese(III) ions. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, 300-302, 683-692.
 42. Creber, M. L.; Orrell, K. G.; Osborne, A. G.; Sik, V.; Coles, S. J.; Hibbs, D. E.; Hursthouse, M. B., Coordination properties of unsymmetrical Schiff base ligands containing N_3 donor sets when restricted to bidentate chelate bonding modes. Crystal structures of *fac*-[PtIME₃(PMAMP)] (PMAMP = 2-{(2'-pyridylmethylene)aminomethyl}pyridine) and *fac*-[PtIME₃(PMAQ)] (PMAQ = 8-{(2'-pyridylmethylene)amino}quinoline). *Inorganica Chimica Acta* **2000**, 299, (2), 209-220.
 43. Goodwin, H. A., Spin Transitions in six-coordinate iron(II) complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **1976**, 18, (3), 293-325.
 44. Gütlich, P.; Hauser, A., Thermal and light-induced spin crossover in iron(II) complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **1990**, 97, 1-22.
 45. Hernández-Molina, R.; Mederos, A.; Dominguez, S.; Gili, P.; Ruiz-Pérez, C.; Castiñeiras, A.; Solans, X.; Lloret, F.; Real, J. A., Different Ground Spin States in Iron(III) Complexes with Quadridentate Schiff Bases: Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties. *Inorganic Chemistry* **1998**, 37, (20), 5102-5108.
 46. Fukuya, M.; Ohba, M.; Motoda, K.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Maeda, Y., Synthesis and magnetic properties of iron(III) complexes bridged by 1,1'-tetramethylenediimidazole exhibiting an infinite zigzag-chain structure. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1993**, (22), 3277-3281.
 47. Kennedy, B. J.; McGrath, A. C.; Murray, K. S.; Skelton, B. W.; White, A. H., Variable-temperature magnetic, spectral, and X-ray crystallographic studies of "spin-crossover" iron(III) Schiff-base-Lewis-base adducts. Influence of noncoordinated anions on spin-state interconversion dynamics in $[\text{Fe}(\text{salen})(\text{imd})_2]\text{Y}$ species (Y = ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , BPh_4^- ; imd = imidazole). *Inorganic Chemistry* **1987**, 26, (4), 483-495.
 48. Maeda, Y.; Takashima, Y.; Matsumoto, N.; Ohyoshi, A., Spectroscopic and magnetic properties of $[\text{FeL}_2(\text{salacen})]\text{PF}_6$ (L = imidazole or N-methylimidazole): New examples of intermediate electronic relaxation

- between $S = 1/2$ and $S = 5/2$ states. X-ray crystal structure of $[\text{Fe}(\text{Him})_2(\text{salacen})] \text{PF}_6$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, (6), 1115-1123.
49. Matsumoto, N.; Maeda, Y.; Okawa, H.; Akui, T.; Kawaji, T.; Ohyoshi, A.; Kodera, M.; Oshio, H.; Kida, S., Synthesis and characterization of imidazolate-bridged iron(III)-copper(II) and manganese(III)-copper(II) binuclear complexes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1989**, (5), 943-946.
 50. Oshio, H.; Toriumi, K.; Maeda, Y.; Takashima, Y., Temperature-dependent crystallographic studies on ferric spin-crossover complexes with different spin-interconversion rates. *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, (22), 4252-4260.
 51. Banbery, H. J.; Hussain, W.; Hamor, T. A.; Jones, C. J.; McCleverty, J. A., Syntheses and molecular structures of the tridentate phosphine ligand 2- $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{N}=\text{CH}]\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (HL) and its rhenium(V) complex $[\text{ReOCl}_2\text{L}]\cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1990**, (2), 657-661.
 52. Nakajima, K.; Ishibashi, S.; Inamo, M.; Kojima, M., Thermal and photo substitution reactivity and crystal structures of tridentate Schiff base-ruthenium(II) complexes containing phosphorus or sulfur donor atoms. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 325, (1-2), 36-44.
 53. Dilworth, J. R.; Howe, S. D.; Hutson, A. J.; Miller, J. R.; Silver, J.; Thompson, R. M.; Harman, M.; Hursthouse, M. B., Complexes of functionalised phosphine ligands. Part 1. Complexes of Fe^{III} , Co^{III} , Ni^{II} and Re^{V} with tridentate Schiff bases having PNO, NNO and NNS donor sets. Crystal structures of 2- $(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ and $[\text{Co}\{2-(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\}_2][\text{PF}_6]$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1994**, (24), 3553-3562.
 54. Chen, X.; Femia, F. J.; Babich, J. W.; Zubieta, J., Schiff base chemistry of the $\{\text{ReO}\}^{3+}$ core: Structural characterization of the unusual '3 + 2' complex $[\text{ReO}(\eta^3\text{-OC}_6\text{H}_4\text{-CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})(\eta^2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-2-S})]$. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, 307, (1-2), 149-153.
 55. Souza, P.; Matesanz, A. I.; Fernández, V., Copper(II) and cobalt(II) complexes of methyl 2-pyridyl ketone thiosemicarbazone (HL); single-crystal structure of $[\text{Cu}(\text{HL})\text{L}]\text{NCS}$. *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* **1996**, (14), 3011-3013.
 56. Ketcham, K. A.; Swearingen, J. K.; Castieiras, A.; Garcia, I.; Bermejo, E.; West, D. X., Iron(III), cobalt(II,III), copper(II) and zinc(II) complexes of 2-pyridineformamide 3-piperidylthiosemicarbazone. *Polyhedron* **2001**, 20, (28), 3265-3273.
 57. Kwiatkowski, E.; Klein, M.; Romanowski, G., The optically active and racemic products of monocondensation of 1,2-diaminopropane and 2,4-pentadione as ligands and precursors for preparation of unsymmetrical Schiff bases and their nickel(II) complexes. *Inorganica Chimica Acta* **1999**, 293, (1), 115-122.
 58. Calligaris, M.; Nardin, G.; Randaccio, L., Structural aspects of metal complexes with some tetradentate schiff bases. *Coordination Chemistry Reviews* **1972**, 7, (4), 385-403.
 59. Choudhary, N.; Hughes, D. L.; Kleinkes, U.; Larkworthy, L. F.; Leigh, G. J.; Maiwald, M.; Marmion, C. J.; Sanders, J. R.; Smith, G. W.; Sudbrake,

- C., New tetradentate Schiff bases, their oxovanadium(IV) complexes, and some complexes of bidentate Schiff bases with vanadium(III). *Polyhedron* **1997**, 16, (9), 1517-1528.
60. Bermejo, M. R.; Fondo, M.; Garcia-Deibe, A.; Rey, M.; Sanmartín, J.; Sousa, A.; Watkinson, M.; McAuliffe, C. A.; Pritchard, R. G., The diversity observed in manganese(III) complexes of tetradentate Schiff base ligands: An assessment of structural trends. *Polyhedron* **1996**, 15, (23), 4185-4194.
61. Choudhary, N. F.; Connelly, N. G.; Hitchcock, P. B.; Leigh, G. J., New compounds of tetradentate Schiff bases with vanadium(IV) and vanadium(V). *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* **1999**, (24), 4437-4446.
62. Pasini, A.; Demartin, F.; Piovesana, O.; Chiari, B.; Cinti, A.; Crispu, O., Novel copper(II) complexes of "short" salen homologues. Structure and magnetic properties of the tetranuclear complex $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2]_2$ [$\text{H}_2\text{L}^2 = \text{phenyl-N,N}'\text{-bis(salicylidene)methanediamine}$]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, (19), 3467-3472.
63. Chiari, B.; Cinti, A.; Crispu, O.; Demartin, F.; Pasini, A.; Piovesana, O., Binuclear Co(II)Co(II), Co(II)Co(III) and Co(III)Co(III) complexes of short salen homologues derived from the condensation of salicylaldehyde and methanediamine or phenylmethanediamines. Synthesis, structures and magnetism. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3611 - 3616.
64. Tong, M. L.; Chen, X. M.; Ye, B. H.; Ji, L. N., Self-assembled three-dimensional coordination polymers with unusual ligand unsupported Ag-Ag bonds: Syntheses, structures, and luminescent properties. *Angewandte Chemie - International Edition* **1999**, 38, (15), 2237-2240.
65. Bino, A.; Cohen, N., Several coordination modes of the pentadentate ligand 2,6-diacetylpyridinebis(thiosemicarbazone). *Inorganica Chimica Acta* **1993**, 210, (1), 11-16.
66. Liu, S.; Rettig, S. J.; Orvig, C., Synthesis and characterization of a pentadentate schiff base N_3O_2 ligand and its neutral technetium(V) complex. X-ray structure of $\{\text{N,N}'\text{-3-azapentane-1,5-diylbis(3-(1-iminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dionato)(3-O,O',N,N',N'')\}$ oxotechnetium(V). *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, (26), 4915-4919.
67. Refosco, F.; Tisato, F.; Mazzi, U.; Bandoli, G.; Nicolini, M., Technetium(V) and rhenium(V) complexes with Schiff-base ligands containing the ONNNO donor atom set. Crystal structure of $[\text{N,N}'\text{-3-azapentane-1,5-diylbis(salicylideneiminato)(3-O,O,N,N,N)]$ -oxotechnetium(V). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 611 - 615.
68. Zanello, P.; Tamburini, S.; Vigato, P. A.; Mazzocchin, G. A., Syntheses, structure and electrochemical characterization of homo- and heterodinuclear copper complexes with compartmental ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **1987**, 77, (C), 165-273.
69. Atkins, A. J.; Black, D.; Blake, A. J.; Marin-Becerra, A.; Parsons, S.; Ruiz-Ramirez, L.; Schröder, M., Schiff-base compartmental macrocyclic complexes. *Chemical Communications* **1996**, (4), 457-464.
70. Collinson, S. R.; Fenton, D. E., Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, 148, 19-40.

71. Fenton, D. E.; Vigato, P. A., Macrocyclic Schiff base complexes of lanthanides and actinides. *Chemical Society Reviews* **1988**, 17, 69-90.
72. Brooker, S., Complexes of thiophenolate-containing Schiff-base macrocycles and their amine analogues. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 222, (1), 33-56.
73. Bianco, V. D.; Doronzo, S., Diphenylphosphine. In *Inorganic Syntheses*, Basolo, F., Ed. Mc Graw Hill: 1976; Vol. 16, pp 161-163.
74. Habtemariam, A.; Watchman, B.; Potter, B. S.; Palmer, R.; Parsons, S.; Parkin, A.; Sadler, P. J., Control of aminophosphine chelate ring-opening in Pt(II) and Pd(II) complexes: Potential dual-mode anticancer agents. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, (8), 1306-1318.
75. Pouchert, C. J., *The Aldrich Library of Infrared Spectra. Edition III.* 1981.
76. Lide, D. R., *CRC Handbook of chemistry and physics.* 88th ed.; CRC Press: 2008.
77. M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, ; M. A. Robb, J. R. C., J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, ; K. N. Kudin, J. C. B., J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, ; V. Barone, B. M., M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, ; G. A. Petersson, H. N., M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, ; R. Fukuda, J. H., M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, ; H. Nakai, M. K., X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, ; V. Bakken, C. A., J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, ; O. Yazyev, A. J. A., R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, ; P. Y. Ayala, K. M., G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, ; V. G. Zakrzewski, S. D., A. D. Daniels, M. C. Strain, ; O. Farkas, D. K. M., A. D. Rabuck, K. Raghavachari, ; J. B. Foresman, J. V. O., Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, ; J. Cioslowski, B. B. S., G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, ; I. Komaromi, R. L. M., D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, ; C. Y. Peng, A. N., M. Challacombe, P. M. W. Gill, ; B. Johnson, W. C., M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision E.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.
78. Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, (7), 5648-5652.
79. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **1988**, 37, (2), 785-789.
80. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L., *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity.* 4th ed.; HarperCollins College Publishers: New York, 1993; p 964.
81. Lever, A. B. P.; Solomon, E. I., *Inorganic electronic structure and spectroscopy.* Wiley: New York, 1999.

8 Anexos

En esta sección se adjuntan los espectros que no se presentan en la sección de resultados o que se mostraron incompletos en los resultados de la caracterización del ligante y los compuestos de coordinación sintetizados. También se incluyen las tablas completas con la información cristalográfica y las coordenadas obtenidas a partir de la difracción de rayos X de los compuestos a los que se realizó dicha caracterización.

USA1-URAG
13-1-NEP9-2008
Dr. Gerardo Maciá Bartha Flores
RES. 120013
1H 300.1 MHz
Ref. TMS 0 ppm
300-1
8988

4HM

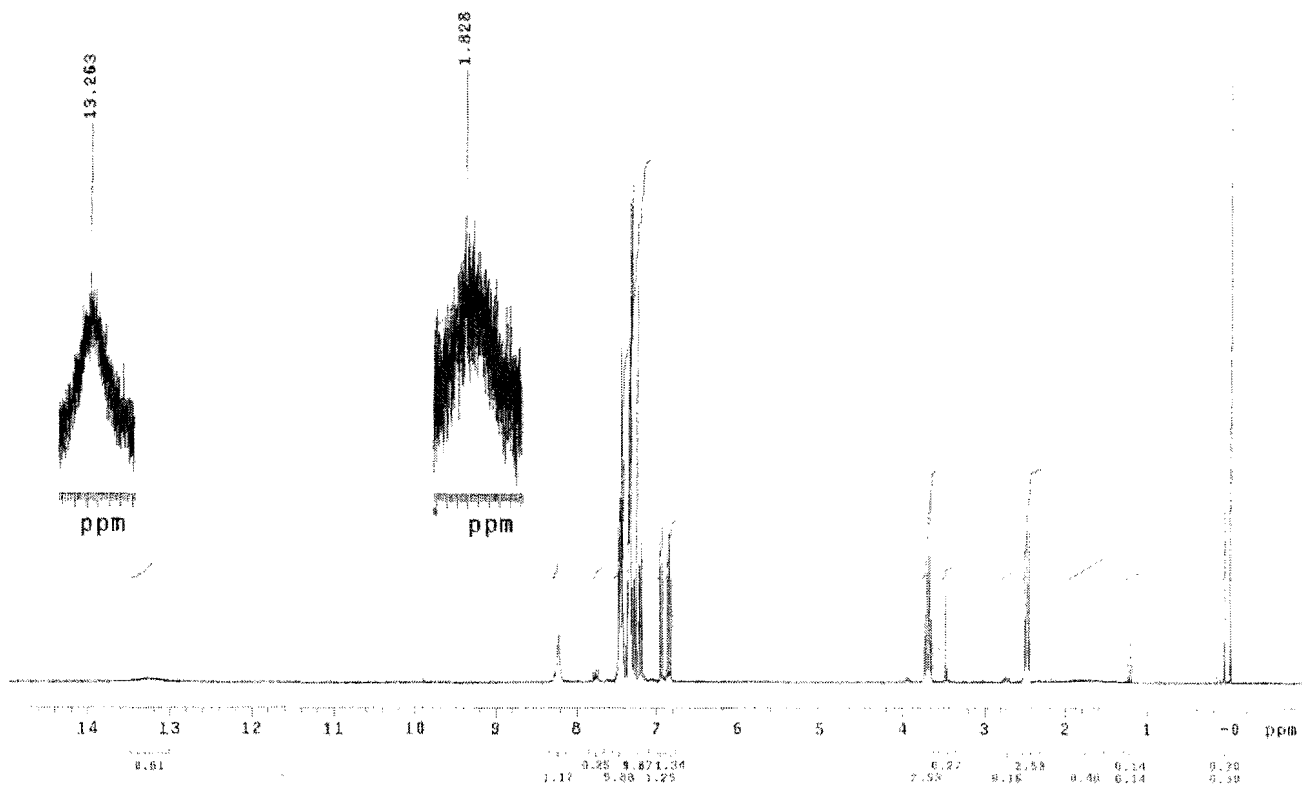


Figura 8.1.
Espectro de
RMN-¹H del
ligante 2-((2-
(difenilfosfin)
etilimin)
metil)fenol.

Tabla 29. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para L.

Identification code	L
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₀ N O P
Formula weight	333.35
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.3510(4) Å α = 78.637(4)°. b = 9.6110(4) Å β = 84.049(4)°. c = 11.6340(6) Å γ = 82.494(4)°.
Volume	904.69(7) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.224 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.158 mm ⁻¹
F(000)	352
Crystal size	0.321 x 0.208 x 0.146 mm ³
Theta range for data collection	3.07 to 29.40°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	8265
Independent reflections	4290 [R(int) = 0.0218]
Completeness to theta = 29.40°	85.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4290 / 0 / 217
Goodness-of-fit on F ²	1.069
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0974
R indices (all data)	R1 = 0.0526, wR2 = 0.1015
Largest diff. peak and hole	0.201 and -0.217 e.Å ⁻³

Tabla 30. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para L. U(eq) está definida como un tercio de la traza del tensor U^{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1719(2)	2835(1)	8066(1)	40(1)
C(2)	3181(2)	2526(2)	7422(1)	52(1)
C(3)	4411(2)	3382(2)	7292(2)	65(1)
C(4)	4223(2)	4558(2)	7823(2)	68(1)
C(5)	2806(2)	4884(2)	8456(2)	65(1)
C(6)	1550(2)	4034(2)	8581(1)	51(1)
C(7)	-792(1)	2210(1)	6837(1)	37(1)
C(8)	-1236(2)	1203(2)	6268(1)	50(1)
C(9)	-2019(2)	1608(2)	5247(1)	60(1)
C(10)	-2347(2)	3017(2)	4771(1)	55(1)
C(11)	-1916(2)	4038(2)	5319(1)	52(1)
C(12)	-1131(2)	3640(2)	6344(1)	45(1)
C(13)	-6051(2)	2003(1)	11762(1)	41(1)
C(14)	-7684(2)	2523(2)	11756(1)	55(1)
C(15)	-8610(2)	2718(2)	12770(2)	63(1)
C(16)	-7903(2)	2393(2)	13818(2)	61(1)
C(17)	-6291(2)	1873(2)	13862(1)	56(1)
C(18)	-5352(2)	1670(1)	12844(1)	44(1)
C(19)	-5093(2)	1800(1)	10674(1)	43(1)
C(20)	-2670(2)	1176(2)	9562(1)	47(1)
C(21)	-1314(2)	2140(2)	9304(1)	45(1)
O(1)	-3778(1)	1159(1)	12917(1)	61(1)
P(1)	228(1)	1560(1)	8193(1)	39(1)
N(1)	-3594(1)	1370(1)	10660(1)	45(1)

Tabla 31. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para ZnL₂.

Identification code	ZnL ₂
Empirical formula	C ₄₂ H ₃₈ N ₂ O ₂ P ₂ Zn
Formula weight	730.05
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 32.751(5) Å α = 90°. b = 5.7240(14) Å β = 92.670(11)°. c = 19.258(4) Å γ = 90°.
Volume	3606.3(12) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.345 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.809 mm ⁻¹
F(000)	1520
Crystal size	0.6 × 0.3 × 0.1 mm ³
Theta range for data collection	2.12 to 29.50°.
Index ranges	-1 ≤ h ≤ 45, -1 ≤ k ≤ 7, -
	26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	7789
Independent reflections	5013 [R(int) = 0.0457]
Completeness to theta = 29.50°	99.9 %
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.9223 and 0.7451
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5013 / 0 / 222
Goodness-of-fit on F ²	1.023
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0545, wR2 = 0.1345
R indices (all data)	R1 = 0.0888, wR2 = 0.1490
Largest diff. peak and hole	0.609 and -0.511 e.Å ⁻³

Tabla 32. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para ZnL_2 . $U(\text{eq})$ está definida como un tercio de la traza del tensor U^{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6549(1)	5326(5)	3607(1)	49(1)
C(2)	6531(1)	3565(6)	4096(2)	70(1)
C(3)	6717(1)	3822(8)	4759(2)	86(1)
C(4)	6924(1)	5803(8)	4927(2)	81(1)
C(5)	6948(1)	7558(7)	4460(2)	73(1)
C(6)	6760(1)	7330(5)	3797(1)	62(1)
C(7)	6637(1)	6461(5)	2201(1)	51(1)
C(8)	7026(1)	5505(6)	2118(2)	66(1)
C(9)	7304(1)	6632(8)	1721(2)	83(1)
C(10)	7202(1)	8699(8)	1385(2)	82(1)
C(11)	6821(1)	9625(7)	1450(2)	80(1)
C(12)	6542(1)	8533(6)	1856(2)	65(1)
C(13)	4550(1)	11125(5)	3668(1)	50(1)
C(14)	4269(1)	12625(6)	3971(2)	68(1)
C(15)	4129(1)	12197(7)	4623(2)	79(1)
C(16)	4258(1)	10270(7)	4999(2)	83(1)
C(17)	4536(1)	8795(6)	4729(2)	72(1)
C(18)	4690(1)	9161(5)	4064(1)	51(1)
C(19)	5007(1)	7597(5)	3865(1)	51(1)
C(20)	5520(1)	5821(5)	3212(1)	54(1)
C(21)	5859(1)	6855(5)	2795(1)	52(1)
N(1)	5193(1)	7547(3)	3287(1)	45(1)
O(1)	4667(1)	11606(3)	3042(1)	60(1)
P(1)	6297(1)	4834(1)	2749(1)	51(1)
Zn(1)	5000	9643(1)	2500	46(1)

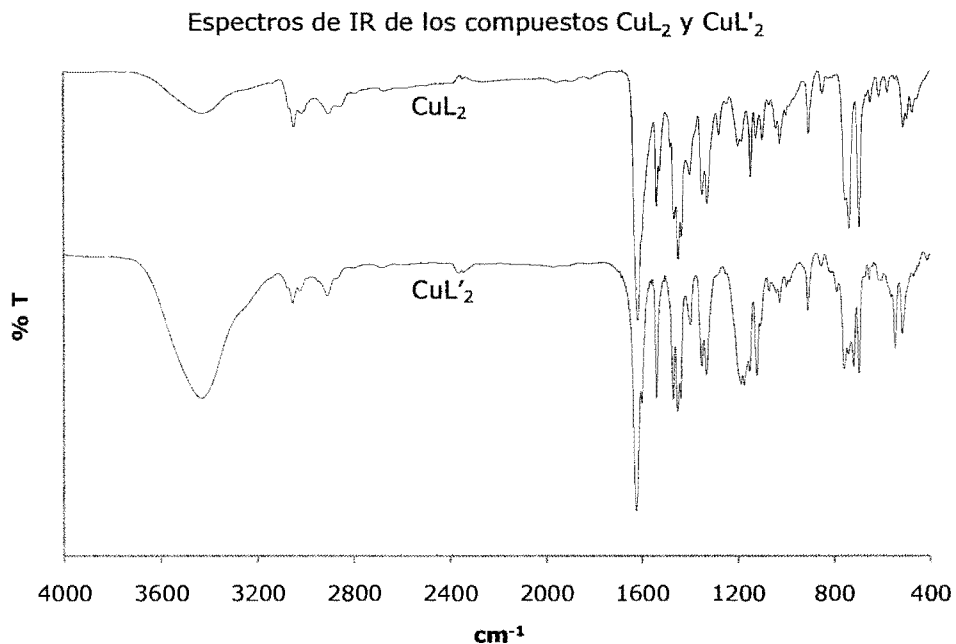


Figura 8.2. Espectros de IR de los compuestos CuL_2 y CuL'_2 .

Tabla 33. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para CuL'_2 .

Identification code	CuL'_2
Empirical formula	$\text{C}_{42} \text{H}_{38} \text{Cu} \text{N}_2 \text{O}_4 \text{P}_2$
Formula weight	760.22
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 5.9481(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 71.014(5)^\circ$. $b = 17.5760(9) \text{ \AA}$ $\beta = 86.706(4)^\circ$. $c = 18.3496(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 89.607(4)^\circ$.
Volume	$1810.84(16) \text{ \AA}^3$
Z	2
Density (calculated)	1.394 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.737 mm^{-1}

F(000)	790
Crystal size	0.3797 x 0.1054 x 0.0154 mm ³
Theta range for data collection	3.34 to 29.49°.
Index ranges	-7<=h<=8, -23<=k<=24, -
25<=l<=22	
Reflections collected	15317
Independent reflections	8444 [R(int) = 0.0471]
Completeness to theta = 29.49°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8444 / 0 / 463
Goodness-of-fit on F ²	0.806
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0451, wR2 = 0.0679
R indices (all data)	R1 = 0.1329, wR2 = 0.0804
Largest diff. peak and hole	0.382 and -0.420 e.Å ⁻³

Tabla 34. Coordenadas atómicas (x 10⁴) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes (Å²x 10³) para CuL₂. U(eq) está definida como un tercio de la traza del tensor U^{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
C(1A)	4259(4)	7823(2)	2047(2)	31(1)
C(2A)	6359(5)	8062(2)	2181(2)	43(1)
C(3A)	6819(5)	8861(2)	2065(2)	49(1)
C(4A)	5226(6)	9428(2)	1807(2)	56(1)
C(5A)	3160(6)	9210(2)	1650(2)	62(1)
C(6A)	2680(5)	8410(2)	1780(2)	52(1)
C(7A)	4430(5)	6536(2)	1383(2)	33(1)
C(8A)	6558(5)	6252(2)	1281(2)	50(1)
C(9A)	7115(6)	6050(2)	630(2)	65(1)
C(10A)	5636(8)	6142(2)	69(2)	71(1)
C(11A)	3553(7)	6440(2)	156(2)	73(1)
C(12A)	2954(5)	6642(2)	802(2)	54(1)

C(13A)	1022(5)	5990(2)	4867(2)	35(1)
C(14A)	-652(5)	6429(2)	4396(2)	48(1)
C(15A)	-2301(5)	6811(2)	4680(2)	57(1)
C(16A)	-2385(5)	6791(2)	5444(2)	57(1)
C(17A)	-799(5)	6366(2)	5922(2)	48(1)
C(18A)	918(5)	5950(2)	5647(2)	36(1)
C(19A)	5056(5)	6223(2)	3011(2)	34(1)
C(20A)	4525(5)	5331(2)	3295(2)	36(1)
C(21A)	7485(5)	4494(2)	3822(2)	37(1)
N(1A)	5826(4)	4908(1)	3958(1)	31(1)
O(1A)	2562(3)	5638(1)	4563(1)	43(1)
O(2A)	957(3)	6678(1)	2350(1)	45(1)
Cu(1A)	5000	5000	5000	32(1)
P(1A)	3439(1)	6791(1)	2224(1)	32(1)
C(1B)	1765(5)	1459(2)	1322(2)	31(1)
C(2B)	3421(5)	1581(2)	729(2)	45(1)
C(3B)	2973(6)	1416(2)	61(2)	60(1)
C(4B)	936(6)	1127(2)	-18(2)	56(1)
C(5B)	-724(5)	1011(2)	557(2)	53(1)
C(6B)	-321(5)	1182(2)	1223(2)	44(1)
C(7B)	2046(5)	2717(2)	1999(2)	37(1)
C(8B)	3700(6)	3185(2)	2143(2)	56(1)
C(9B)	3367(7)	3999(3)	2009(2)	72(1)
C(10B)	1421(9)	4344(2)	1743(2)	76(1)
C(11B)	-242(7)	3889(2)	1598(2)	75(1)
C(12B)	66(6)	3077(2)	1729(2)	58(1)
C(13B)	4021(5)	982(2)	4794(2)	34(1)
C(14B)	3976(5)	954(2)	5566(2)	34(1)
C(15B)	5650(5)	1367(2)	5805(2)	43(1)
C(16B)	7357(5)	1792(2)	5306(2)	49(1)
C(17B)	7404(5)	1809(2)	4545(2)	50(1)
C(18B)	5803(5)	1420(2)	4288(2)	44(1)
C(19B)	567(4)	1160(2)	2959(2)	32(1)
C(20B)	911(5)	257(2)	3285(2)	36(1)
C(21B)	-2264(5)	-524(2)	3876(2)	37(1)
N(1B)	-601(4)	-112(1)	3974(1)	33(1)
O(1B)	2538(3)	630(1)	4514(1)	41(1)
O(2B)	4949(3)	1457(1)	2324(1)	47(1)

Cu(1B)	0	0	5000	33(1)
P(1B)	2552(1)	1659(1)	2177(1)	33(1)

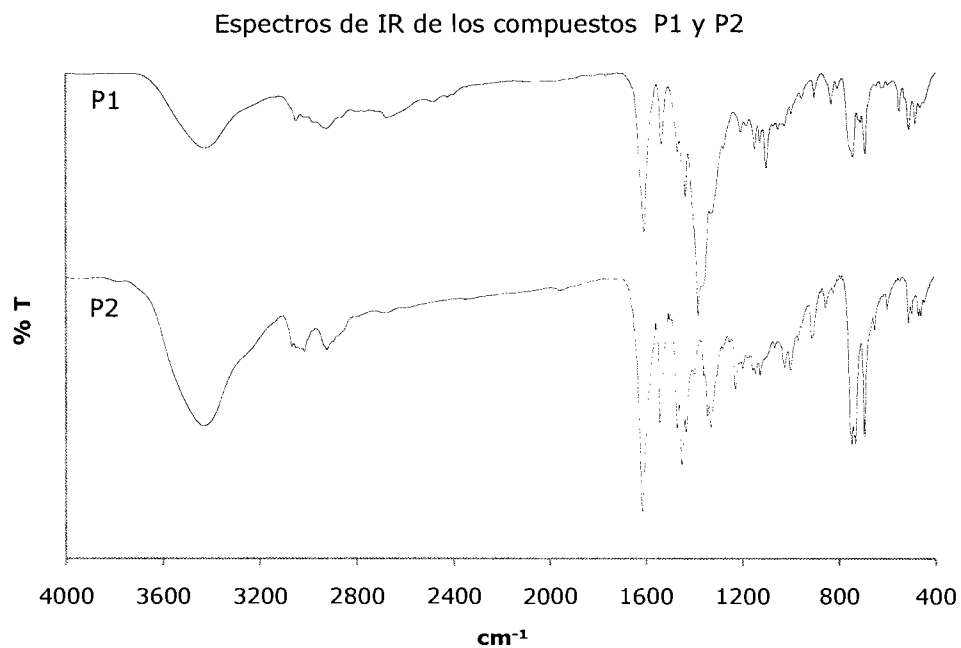


Figura 8.3. Espectros de IR de los compuestos P1 y P2.

Tabla 35. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para $\text{Ni}(\text{L}^*-\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Ni}_3\text{L}'_4(\text{NO}_3)_2$.

Identification code	$\text{Ni}(\text{L}^*-\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Ni}_3\text{L}'_4(\text{NO}_3)_2$
Empirical formula	C ₉₈ H ₇₀ N ₇ Ni ₄ O ₁₈ P ₅
Formula weight	2023.30
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1

Unit cell dimensions	a = 13.0907(3) Å α = 87.798(3)°. b = 14.8072(5) Å β = 79.053(2)°. c = 26.8425(8) Å γ = 84.467(2)°.
Volume	5083.5(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.644 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.247 mm ⁻¹
F(000)	4152
Crystal size	0.26 x 0.073 x 0.058 mm ³
Theta range for data collection	3.35 to 72.80°.
Index ranges	-16<=h<=14, -18<=k<=18, -
32<=l<=33	
Reflections collected	44560
Independent reflections	19568 [R(int) = 0.0435]
Completeness to theta = 72.80°	96.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	19568 / 2 / 1190
Goodness-of-fit on F ²	1.031
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0876, wR2 = 0.2712
R indices (all data)	R1 = 0.1346, wR2 = 0.3030
Largest diff. peak and hole	2.164 and -0.747 e.Å ⁻³

Tabla 36. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $\text{Ni}(\text{L}^*-\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Ni}_3\text{L}'_4(\text{NO}_3)_2$. $U(\text{eq})$ está definida como un tercio de la traza del tensor U^{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
O(1W)	6908(5)	1067(4)	9229(3)	52(1)
C(1)	2499(4)	2106(4)	7951(2)	53(1)
C(2)	2042(5)	1319(5)	7888(3)	67(2)
C(3)	1217(6)	1040(5)	8240(3)	83(2)
C(4)	823(6)	1523(6)	8678(4)	95(3)
C(5)	1272(6)	2308(5)	8754(3)	76(2)
C(6)	2119(5)	2612(4)	8395(2)	54(1)
C(7)	2468(5)	3452(4)	8515(2)	55(1)
C(8)	3390(5)	4751(4)	8460(2)	57(1)
C(9)	2994(5)	5560(4)	8155(2)	56(1)
C(10)	3600(5)	6915(5)	8789(3)	64(2)
C(11)	4601(6)	6882(7)	8521(4)	96(3)
C(12)	5344(7)	7236(9)	8734(5)	134(4)
C(13)	5108(9)	7597(10)	9207(5)	138(5)
C(14)	4102(8)	7639(7)	9475(4)	109(3)
C(15)	3362(6)	7289(6)	9265(3)	81(2)
C(16)	2142(5)	7423(4)	8114(3)	60(2)
C(17)	1151(7)	7841(5)	8224(4)	88(2)
C(18)	798(8)	8487(7)	7884(5)	112(3)
C(19)	1425(10)	8702(7)	7457(5)	116(3)
C(20)	2436(8)	8319(6)	7342(4)	99(3)
C(21)	2793(6)	7667(5)	7674(3)	77(2)
C(22)	5661(4)	2384(4)	6671(2)	50(1)
C(23)	6617(4)	2703(5)	6723(2)	58(2)
C(24)	7535(5)	2163(6)	6550(3)	80(2)
C(25)	7542(6)	1384(7)	6326(4)	97(3)
C(26)	6638(5)	1079(6)	6278(4)	92(3)
C(27)	5658(5)	1561(5)	6452(3)	62(2)
C(28)	4745(5)	1096(5)	6399(3)	70(2)
C(29)	3019(6)	723(5)	6465(3)	80(2)
C(30)	2230(5)	1124(5)	6165(3)	74(2)

C(31)	686(5)	2620(5)	6044(3)	67(2)
C(32)	223(6)	2188(8)	5701(3)	96(3)
C(33)	-214(7)	2787(12)	5354(4)	127(5)
C(34)	-272(10)	3670(10)	5370(5)	120(4)
C(35)	154(8)	4061(9)	5699(5)	119(4)
C(36)	633(6)	3555(7)	6038(4)	93(3)
C(37)	290(5)	1398(6)	6911(3)	72(2)
C(38)	-199(6)	1829(8)	7350(4)	107(3)
C(39)	-1019(8)	1437(11)	7681(4)	129(4)
C(40)	-1305(9)	625(11)	7548(6)	131(5)
C(41)	-821(9)	206(9)	7131(6)	138(5)
C(42)	-33(6)	602(6)	6800(4)	94(3)
C(43)	5695(4)	4765(5)	7539(2)	55(1)
C(44)	6009(5)	5616(5)	7405(3)	64(2)
C(45)	6854(6)	5915(6)	7570(3)	83(2)
C(46)	7401(6)	5371(6)	7877(3)	83(2)
C(47)	7119(5)	4549(6)	8019(3)	73(2)
C(48)	6255(4)	4197(5)	7847(2)	56(2)
C(49)	6028(5)	3277(5)	8031(2)	58(2)
C(50)	5184(5)	1950(4)	8215(2)	65(2)
C(51)	5378(6)	1188(4)	7845(2)	66(2)
C(52)	5793(7)	-674(5)	7632(4)	88(2)
C(53)	5039(9)	-738(7)	7325(4)	120(4)
C(54)	5218(12)	-1260(10)	6907(5)	155(6)
C(55)	6122(17)	-1696(12)	6774(6)	172(8)
C(56)	6911(14)	-1688(9)	7050(7)	181(8)
C(57)	6754(8)	-1171(6)	7515(5)	119(4)
C(58)	4486(7)	-82(5)	8622(3)	82(2)
C(59)	3549(8)	-329(8)	8536(4)	116(3)
C(60)	2723(9)	-423(10)	8940(6)	143(5)
C(61)	2781(11)	-259(9)	9403(6)	144(5)
C(62)	3654(13)	8(10)	9502(5)	175(7)
C(63)	4561(11)	84(9)	9112(4)	152(5)
C(64)	2289(4)	4569(4)	7151(2)	43(1)
C(65)	1403(4)	4230(4)	7454(2)	52(1)
C(66)	487(5)	4788(5)	7593(3)	67(2)
C(67)	408(5)	5687(5)	7441(3)	72(2)
C(68)	1257(5)	6040(5)	7136(2)	63(2)

C(69)	2220(4)	5496(4)	6988(2)	51(1)
C(70)	3046(5)	5981(4)	6684(2)	54(1)
C(71)	4652(5)	6318(5)	6215(3)	70(2)
C(72)	5262(6)	5890(5)	5716(3)	77(2)
C(73)	7366(6)	5821(6)	5945(3)	83(2)
C(74)	7960(7)	5535(8)	6288(4)	106(3)
C(75)	8764(9)	5921(13)	6381(6)	156(6)
C(76)	8954(12)	6735(16)	6129(7)	180(10)
C(77)	8404(12)	7122(10)	5782(7)	171(8)
C(78)	7545(8)	6633(7)	5677(4)	117(4)
C(79)	6879(5)	4462(5)	5296(2)	64(2)
C(80)	6835(6)	3539(5)	5333(3)	75(2)
C(81)	7256(7)	2991(6)	4919(3)	90(2)
C(82)	7745(7)	3392(7)	4474(3)	90(2)
C(83)	7787(6)	4284(8)	4437(3)	88(3)
C(84)	7370(6)	4859(6)	4844(3)	75(2)
N(02)	3910(5)	3456(6)	5829(3)	89(2)
O(06)	4089(13)	3097(9)	5353(5)	253(7)
N(1)	3186(4)	3891(3)	8254(2)	48(1)
N(2)	3787(4)	1371(4)	6547(2)	64(1)
N(3)	5259(4)	2852(3)	7964(2)	53(1)
N(4)	3996(4)	5679(3)	6518(2)	57(1)
O(1)	3275(3)	2368(3)	7588(1)	50(1)
O(2)	1646(3)	6347(3)	8949(2)	68(1)
O(3)	4765(2)	2935(3)	6831(1)	47(1)
O(4)	1787(3)	2561(3)	6825(2)	68(1)
O(5)	4868(3)	4490(3)	7374(1)	48(1)
O(6)	6583(4)	49(4)	8374(2)	94(2)
O(7)	3165(2)	4030(2)	7035(1)	44(1)
O(8)	6037(3)	4570(3)	6313(2)	64(1)
O(04)	4366(4)	4046(4)	5929(2)	80(1)
O(05)	3328(6)	2968(5)	6056(2)	110(2)
P(1)	2537(1)	6540(1)	8536(1)	53(1)
P(2)	1294(1)	1971(1)	6507(1)	62(1)
P(3)	5627(2)	95(1)	8145(1)	72(1)
P(4)	6355(1)	5144(1)	5844(1)	64(1)
Ni(1)	4123(1)	3400(1)	7610(1)	45(1)
Ni(2)	4562(1)	4367(1)	6643(1)	48(1)

Ni(3)	3308(1)	2634(1)	6806(1)	51(1)
N(01)	8408(6)	3050(7)	9047(4)	109(3)
O(02)	7907(6)	2603(6)	8811(3)	138(3)
O(03)	8774(8)	3761(6)	8859(4)	157(4)
O(01)	8617(7)	2735(6)	9461(3)	146(3)
C(85)	3158(6)	3462(7)	9851(3)	82(2)
C(86)	3750(7)	2660(8)	9685(3)	111(4)
C(87)	4803(9)	2710(14)	9445(4)	160(8)
C(88)	5244(9)	3489(15)	9369(5)	150(8)
C(89)	4664(8)	4275(11)	9520(4)	127(4)
C(90)	3632(6)	4254(8)	9762(3)	100(3)
C(91)	1501(6)	2368(6)	10371(3)	83(2)
C(92)	676(8)	2026(7)	10196(4)	97(3)
C(93)	392(10)	1187(9)	10369(6)	130(4)
C(94)	877(13)	706(9)	10707(6)	145(5)
C(95)	1693(12)	1027(9)	10876(5)	144(5)
C(96)	2014(8)	1888(8)	10723(4)	116(3)
C(97)	620(5)	4247(6)	11039(3)	75(2)
C(98)	1762(5)	4141(6)	10733(3)	75(2)
O(9)	-1100(3)	6086(3)	10178(2)	67(1)
N(1D)	-9(4)	4931(4)	10785(2)	55(1)
O(11)	1232(3)	5833(3)	9918(2)	70(1)
P(5)	1827(1)	3502(1)	10162(1)	68(1)
Ni(4)	0	5000	10000	53(1)

Espectros de IR de los compuestos CoL_2 y CoL'_2

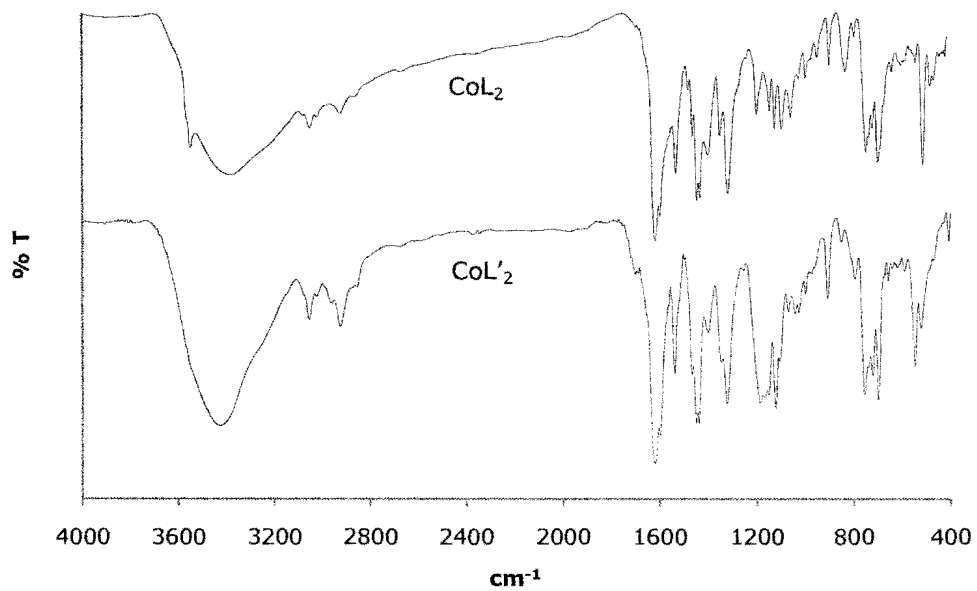


Figura 8.4. Espectros de IR de los compuestos CoL_2 y CoL'_2 .