



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE 5,6-DIMETIL-1,10-FENANTROLINA  
Y DERIVADOS MIXTOS DE COBRE (II).**

**TESIS:**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**Carmen Patricia Jiménez Ayala**



**MÉXICO, D.F.**

**2015**



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:** Profesora: Lena Ruiz Azuara

**VOCAL:** Profesora: Consuelo García Manrique

**SECRETARIO:** Profesora: Ana Adela Sánchez Mendoza

**1er. SUPLENTE:** Profesora: María del Consuelo Socorro Sandoval García

**2° SUPLENTE:** Profesora: Reina García Sánchez

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO 2-D. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA, FACULTAD  
DE QUÍMICA, UNAM.**

**LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA MEDICINAL. DEPARTAMENTO  
DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**Q.F.B. CONSUELO GARCÍA MANRIQUE**

---

**SUSTENTANTE:**

**JIMÉNEZ AYALA CARMEN PATRICIA**

---

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

4,5-dmof: 4,5-dimetil-o-fenilendiamina

5,6-dmfen: 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina

1D: Una dimensión

2D: Dos dimensiones

Acac: anión acetilacetato

AcOEt: Acetato de etilo

Agua: Agua destilada

°C: Grados Celsius

ccf: cromatografía en capa fina

CDCl<sub>3</sub>: Cloroformo deuterado

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Diclorometano

### **δ: Desplazamiento químico**

DEPT: Aumento sin distorsión por transferencia de polarización (por sus siglas en inglés)

en: etilendiamina

EM: Espectrometría de Masas

EtOH: Etanol

fen: 1,10-fenantrolina

FT: Transformada de Fourier (por sus siglas en inglés)

g: gramos

Hex: Hexano

IR: Infrarrojo

J: Constante de acoplamiento

KBr: Bromuro de potasio

### **μ: momento magnético efectivo**

m/z: relación masa/carga

MeOH: Metanol

mg: miligramos

MHz: Megahertz

mL: mililitro

NH<sub>4</sub>OH: hidróxido de amonio

Pf: Punto de fusión

ppm: partes por millón

**Ω: conductividad**

RMN <sup>1</sup>H: Resonancia Magnética Nuclear de protón

RMN <sup>13</sup>C: Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13

RMN COSY: Resonancia Magnética Nuclear, espectroscopia de correlación (por sus siglas en inglés)

RMN HSQC: Resonancia Magnética Nuclear, Correlación cuántica simple heteronuclear (por sus siglas en inglés)

T: Temperatura

TCML: Transferencia de carga metal-ligante

TMS: Tetrametilsilano

UV: Ultravioleta

Vis: visible

## INDICE

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	4
2.1 Síntesis orgánica.....	4
2.1.1 Métodos generales de obtención de <b>fenantrolinas</b> .....	4
2.1.2 Síntesis de <b>Skraup</b> .....	4
2.1.3 Mecanismo de reacción de la 5,6-dimetil-1,10- <b>fenantrolina</b> .....	6
2.1.4 Importancia de la 5,6-dimetil-1,10- <b>fenantrolina</b> .....	10
2.2 Síntesis <b>inorgánica</b> .....	11
2.2.1 Compuestos de <b>coordinación</b> .....	11
2.2.2 Química de los compuestos de <b>coordinación</b> .....	14
3. Objetivos.....	25
3.1 Objetivo <b>general</b> .....	25
3.2 Objetivos <b>particulares</b> .....	25
4. Hipótesis.....	26
5. Resultados y <b>discusión</b> .....	27
5.1 Síntesis de la 5,6-dimetil-1,10- <b>fenantrolina</b> .....	27

5.2	Caracterización de la 5,6-dimetil-1,10-	
	<b>fenantrolina</b> .....	<b>28</b>
5.2.1	Espectroscopía de	
	<b>infrarrojo</b> .....	<b>28</b>
5.2.2	Espectrometría de	
	<b>Masas</b> .....	<b>29</b>
5.2.3	Resonancia Magnética	
	<b>Nuclear</b> .....	<b>31</b>
5.2.3.1	Experimento en 1D.	
	.....	<b>31</b>
5.2.3.1.1	RMN <sup>1</sup> H.	
	.....	<b>31</b>
5.2.3.1.2	RMN	
	<sup>13</sup> C.....	<b>34</b>
5.2.3.2	Experimento en	
	<b>2D</b> .....	<b>35</b>
5.2.3.2.1	RMN	
	<b>COSY</b> .....	<b>35</b>
5.2.3.2.2	RMN	
	<b>HSQC</b> .....	<b>36</b>
5.3	Síntesis de compuestos de coordinación de cobre	
	<b>(II)</b> .....	<b>38</b>
5.4	Caracterización de los compuestos de coordinación de cobre	
	<b>(II)</b> .....	<b>42</b>
5.4.1	Diferencia entre el ligante libre 5,6dm-fen y el ligante	
	coordinado [Cu(5,6dm-	
	fen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O.....	<b>42</b>
5.4.1.1	Espectroscopía de	
	<b>Infrarrojo</b> .....	<b>42</b>

5.4.2	Presencia de metilos en la posición 5,6 en la 1,10-fenantrolina. $[\text{Cu}(5,6\text{dm-fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ vs $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .....	43
5.4.2.1	Espectroscopía de <b>Infrarrojo</b> .....	43
5.4.2.2	Análisis <b>Elemental</b> .....	44
5.4.2.3	<b>Conductividad</b> .....	45
5.4.2.4	Momento magnético efectivo a partir de la susceptibilidad <b>magnética</b> .....	47
5.4.2.5	Espectroscopía de <b>UV/Vis</b> .....	48
5.4.3	Compuestos mixtos de cobre del tipo $[\text{Cu}(5,6\text{-R-fen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ donde R = H; $\text{CH}_3$ .....	50
5.4.3.1	Espectroscopía de <b>Infrarrojo</b> .....	50
5.4.3.2	Análisis <b>Elemental</b> .....	51
5.4.3.3	<b>Conductivida</b> .....	51
5.4.3.4	Momento magnético efectivo a partir de la susceptibilidad <b>magnética</b> .....	52
5.4.3.5	Espectroscopía de <b>UV/Vis</b> .....	53
5.4.4	Compuestos mixtos de cobre del tipo $[\text{Cu}(5,6\text{-R-fen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ donde R = H; $\text{CH}_3$ .....	53

5.4.4.1	Espectroscopía de <b>Infrarrojo</b> .....	53
5.4.4.2	Análisis <b>Elemental</b> .....	54
5.4.4.3	Conductivida.....	55
5.4.4.4	Momento magnético efectivo a partir de la susceptibilidad <b>magnética</b> .....	55
5.4.4.5	Espectroscopía de UV/Vis.....	56
5.4.5	Compuestos mixtos de cobre del tipo [Cu(5,6-R- fen)(acac)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )•H <sub>2</sub> O donde R = H; CH <sub>3</sub> .....	57
5.4.5.1	Espectroscopía de <b>Infrarrojo</b> .....	57
5.4.5.2	Análisis <b>Elemental</b> .....	58
5.4.5.3	Conductivida.....	58
5.4.5.4	Momento magnético efectivo a partir de la Susceptibilidad <b>magnética</b> .....	59
5.4.5.5	Espectroscopía de <b>UV/Vis</b> .....	60
5.5	Comportamiento de los <b>ligantes</b> .....	61
5.6	Difracción de rayos X de [Cu(fen)(en)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )•H <sub>2</sub> O.....	63
5.7	Difracción de rayos X de Cu(fen)(acac)](NO <sub>3</sub> )•H <sub>2</sub> O.....	66
6.	<b>Conclusiones</b> .....	69

7. Procedimiento	
<b>experimental</b> .....	71
7.1 Aspectos	
<b>generales</b> .....	71
7.2 Métodos de	
<b>síntesis</b> .....	72
7.2.1 Procedimiento para la síntesis de la 5,6-dimetil-1,10-	
<b>fenantrolina</b> .....	72
7.2.2 Procedimiento para la síntesis de compuestos de	
coordinación de	
<b>cobre</b> .....	73
8. Anexos.....	77
9. Bibliografía.....	89

## 1. Introducción

La 1,10-fenantrolina (1) es una molécula conjugada cíclica, que cumple con la regla de aromaticidad  $4n+2$  electrones  $\pi$ . Constan de tres anillos aromáticos fusionados, es una molécula rígida, plana, hidrofóbica, que se puede decir es un derivado sustituido de la piridina (2) y un análogo al fenantreno (3). Las estructuras de las moléculas mencionadas se muestran en la figura 1.1.

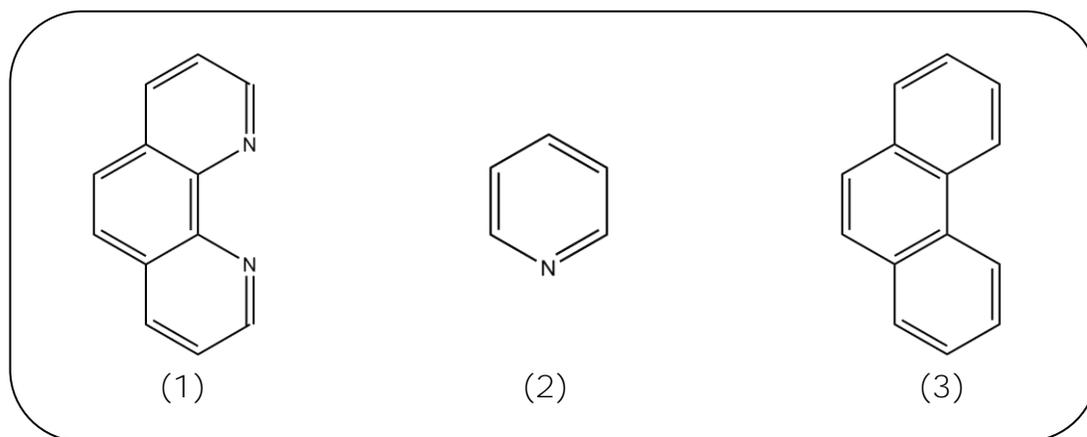


Figura 1.1. Estructura de (1) 1,10-fenantrolina, (2) piridina y (3) fenantreno.

La síntesis de la 1,10-fen se obtiene a partir de glicerol, análogos de anilina, ácidos fuertes y varios oxidantes. Mediante la reacción de Skraup se tiene ventajas por el simple protocolo experimental y por el uso del glicerol, principal subproducto de la industria del biodisel. [1]

La 1,10-fenantrolina es un ligante bidentado que junto con metales de transición juegan un rol importante en el desarrollo de la química de coordinación. Es un sistema heteroaromático pobre de electrones, cuyo átomo de nitrógeno está situado para actuar con cationes. Estas características estructurales determinan su capacidad de coordinación hacia iones metálicos, el ligante 1,10-fen se comporta como una base débil. [2]

La 1,10-fen es un ligante clásico basado en anillos de seis miembros, que se ha estudiado desde la década pasada como ligante en compuestos de coordinación, así como sus derivados.

Debido a la naturaleza poco flexible de la 1,10-fen, los efectos estéricos son por lo general de suma importancia, por lo que resulta una inusual geometría para los iones metálicos, es por eso que se forman compuestos de geometría cuadrada plana o trans-octaédrica.

Durante los últimos años, los compuestos con 1,10-fen se han renovado debido a sus propiedades redox y fotoredox, en el caso de compuestos con Cu(I), se ha demostrado que muchos sistemas tienen fuertes efectos antimicrobianos. [3]

Los compuestos de coordinación con ligandos derivados de 1,10-fenantrolina tienen buenas propiedades ópticas y pueden ser utilizadas como fotosensibilizadores y fotocatalizadores.

Otra de las aplicaciones debido a la alta afinidad del ión metálico cobre (II) con el átomo de nitrógeno es en los nanotubos de sílice, los cuales muestran un enfriamiento selectivo de la emisión de fluorescencia de la 1,10-fen con la adición de Cu(II). [4]

Debido al aumento de enfermedades cancerígenas en la población, el grupo de trabajo encabezado por la Dra Lena Ruíz Azuara patentó las Casiopeinas<sup>®</sup>, compuestos de coordinación de cobre del tipo  $[Cu(N-N)(N-O)]^{+}NO_3^{-}$  y  $[Cu(N-N)(O-O)]^{+}NO_3^{-}$ , donde N-N = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, N-O =  $\alpha$ -aminoacidato; O-O = acetilacetonato y salicilaldehído,  $\alpha$ -aminoacidato, acetilacetonato y salicilaldehído que son moléculas cargadas [5]

Debido a la amplia aplicación que existe entre los ligandos y los metales de transición, en el presente trabajo se describe la metodología de la síntesis de formación de la molécula 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina, mediante la síntesis de Skraup y su caracterización para posteriormente

utilizarla como ligante en la síntesis de quelatos mixtos de Cu(II) con aminas alifáticas y aromáticas las cuales se muestran en la figura 1.2.

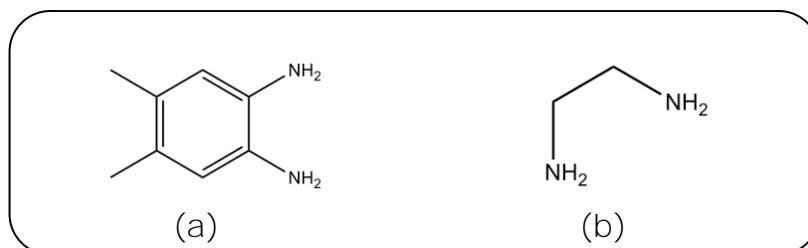


Figura 1.2. (a) 4,5-dimetil-o-fenilendiamina y (b) etilendiamina.

Se realizará la síntesis de quelatos mixtos de Cu(II) con acetilacetona los cuales ya se tienen reportados en la literatura [6].

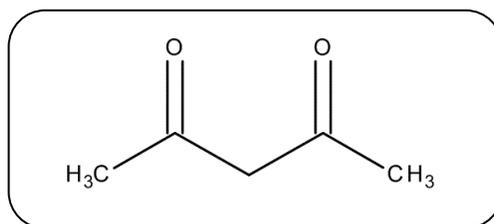


Figura 1.3. Estructura de la acetilacetona.

Con la finalidad de comparar la presencia de metilos en la molécula de 5,6-dmfen, se realiza la síntesis de quelatos mixtos de cobre con 1,10-fenantrolina y los mismos ligantes secundarios.

## **2. Antecedentes**

### **2.1 Síntesis orgánica.**

#### **2.1.1 Métodos generales de obtención de fenantrolinas.**

La 1,10-fenantrolina fue sintetizada por primera vez por Blau (Monatshefte 19, 646, 1898) mediante condensación de o-fenilendiamina con dos moles de glicerina adicionando ácido sulfúrico, en presencia de nitrobenceno. También se obtiene por condensación de 8-aminoquinolina con 1 mol de glicerina bajo las mismas condiciones de reacción. La 8-aminoquinolina es obtenida de o-nitroanilina por condensación con glicerina y posteriormente por una reducción.

En la patente 2,535,417 se utiliza pentóxido de arsénico como agente oxidante y la reducción de 8-aminoquinolina se llevó a cabo con polvo de hierro y ácido clorhídrico. Knueppel utilizó el ácido arsénico en lugar de nitrobenceno para producir 8-nitroquinolina (Ber 29, 705, 1896). Darzens y Mayer, (C. r, 16, 1428, 1934) utilizaron 3-nitrobencensulfonato de sodio como otro agente deshidrogenante soluble en agua para la síntesis de Skraup de quinolinas. Estos agentes deshidrogenantes tienen la ventaja sobre el nitrobenceno, ya que sus productos de reducción pueden ser más fácilmente separables de la materia prima. Sin embargo, se obtiene en una forma muy impura y el aislamiento tiene cierto grado de complejidad, por lo que la purificación hace que el rendimiento sea bajo. Se ha descubierto que la 1,10-fenantrolina puede sintetizarse con rendimientos mucho mejores siendo más fácil de trabajar, si se lleva a cabo por condensación de o-fenilendiamina o 8-aminoquinolina con glicerina, adicionando ácido sulfúrico, en presencia de los agentes deshidrogenantes habituales tales como nitrobenceno, ácido sulfónico o ácido arsénico, generado este último a partir de pentóxido de arsénico.

### 2.1.2 Síntesis de Skraup.

En la presente Tesis se describe la síntesis de 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina, mediante la síntesis de Skraup, como se muestra en la figura 2.1. El procedimiento general por medio del cual una amina aromática primaria adquiere una posición *orto* libre, es condensándola con un compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, o un precursor apropiado, en presencia de un agente de condensación y un oxidante. Este procedimiento representa una ruta de síntesis muy empleada para obtener quinolinas y muchos de sus derivados. Las aminas que no producen las quinolinas deseadas son las que tienen sustituyentes lábiles.

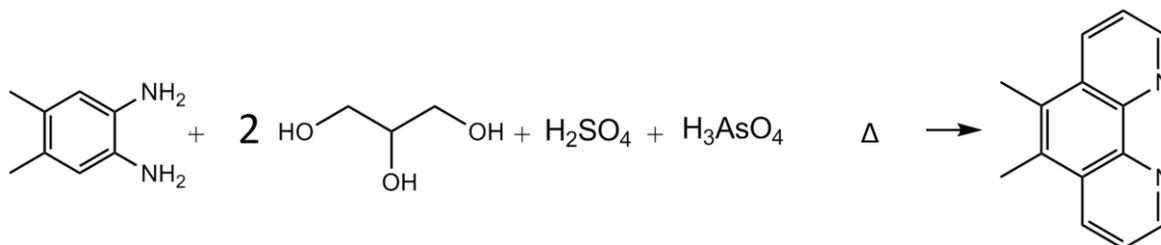


Figura 2.1.1 Reacción de la síntesis de Skraup para obtener 5,6-dm-fen.

La 5,6-dm-fen (figura 2.1.2) es una molécula heterocíclica, con fórmula empírica, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, con peso molecular de 208.26 g/mol, es un sólido beige con Pf de 266-269°C. [7]

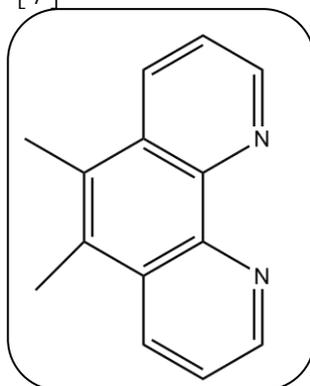


Figura 2.1.2. Molécula de 5,6-dm-1,10-fen.

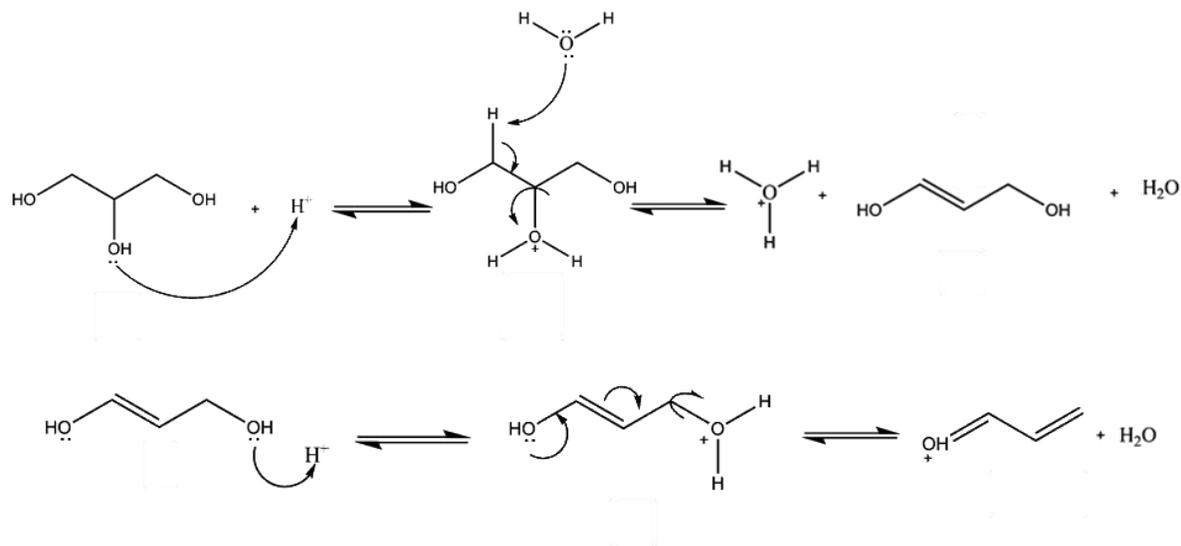
Se han empleado diversos oxidantes con éxito entre los cuales se pueden citar: nitrobenceno, cloruro de estaño, oxígeno y pentóxido de arsénico [8]

Desde el punto de vista mecanístico, la reacción de Skraup se efectúa en cuatro pasos: deshidratación del glicerol a acroleína (1), adición de Michael de la amina aromática al compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (2), sustitución electrofílica de la sustancia protonada sobre el anillo aromático (3), seguida de una deshidratación (4) y finalmente, deshidrogenación de dihidropiridina por el agente oxidante (5). [9]

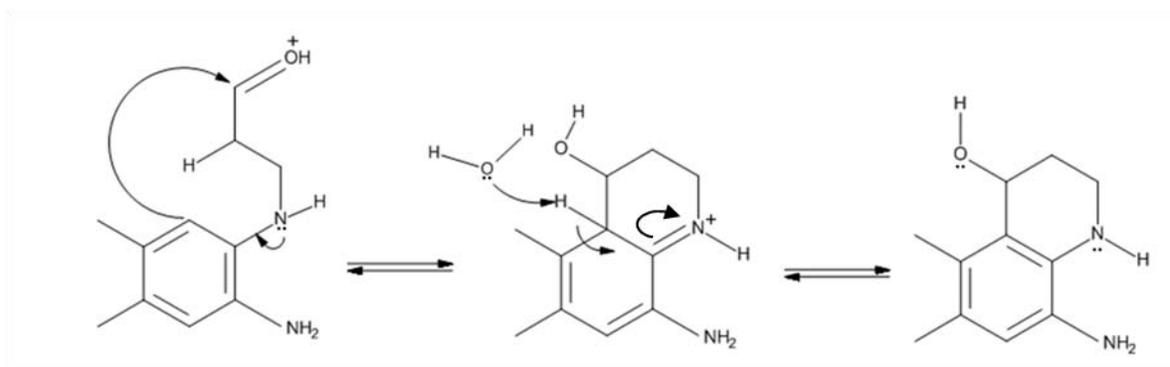
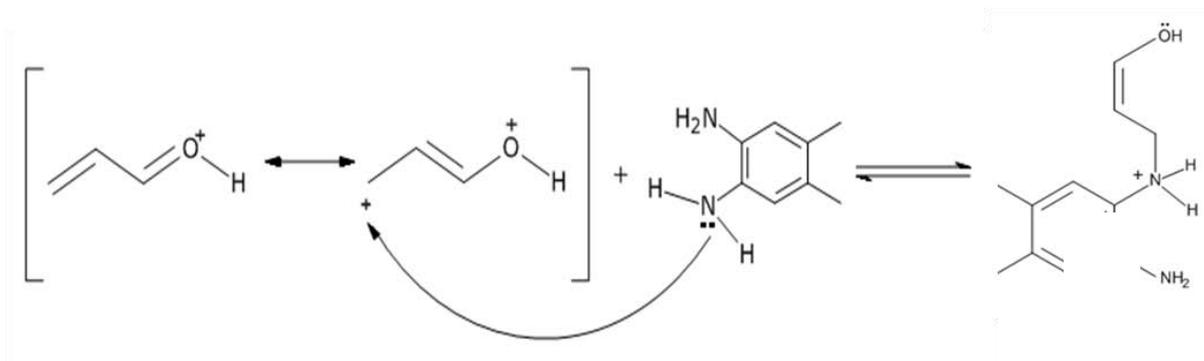
En la presencia de compuestos con anillo piridínico sin sustituyentes, se emplea glicerol para preparar acroleína *in situ* con el fin de reducir al mínimo la polimerización de esta última. La formación de acroleína, también se puede lograr empleando ácido sulfúrico concentrado, que también funciona como agente de condensación.

### 2.1.3 Mecanismo de reacción de la 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina.

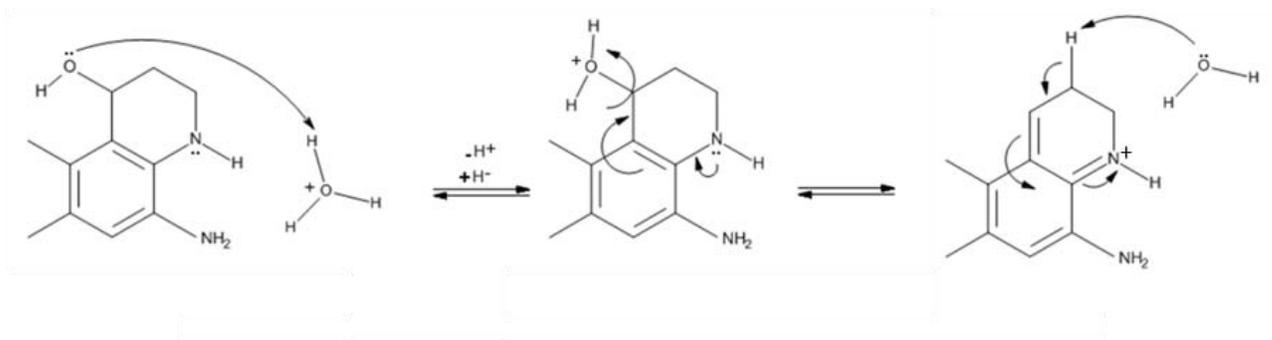
(1)



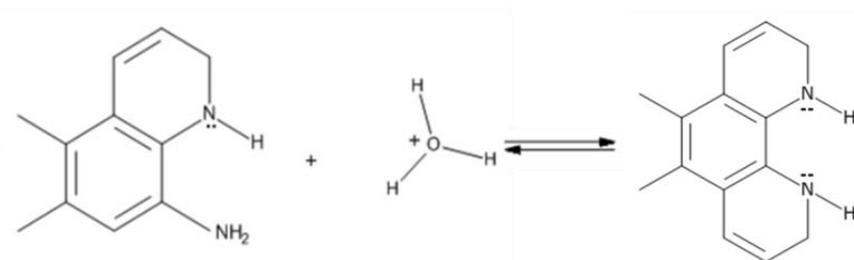
(2)



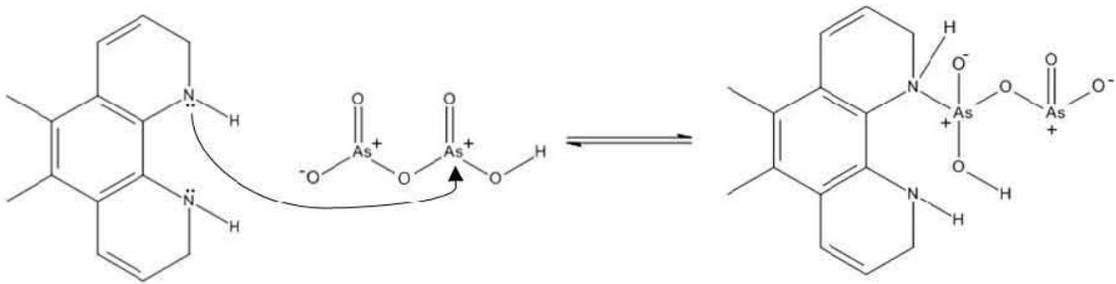
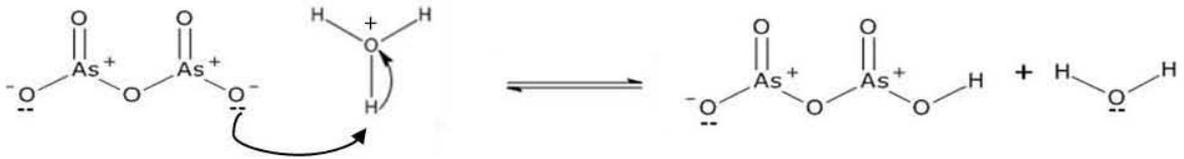
(3)



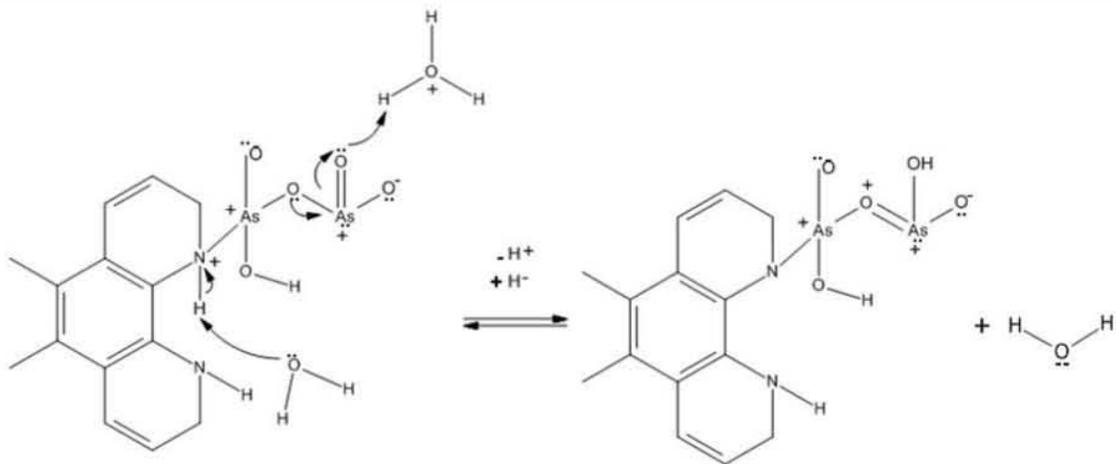
(4)

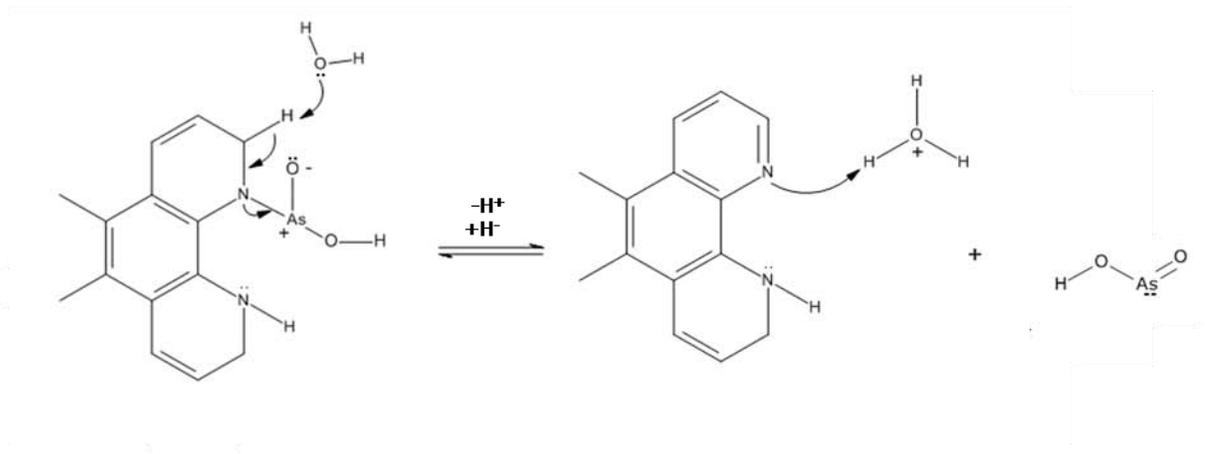
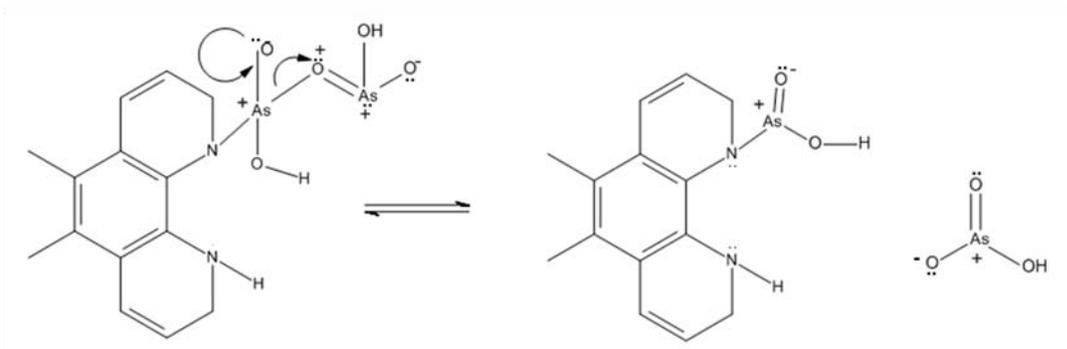


Debido a que se tiene otra molécula de acroleína, vuelve a ocurrir el mismo mecanismo con el otro grupo amino.

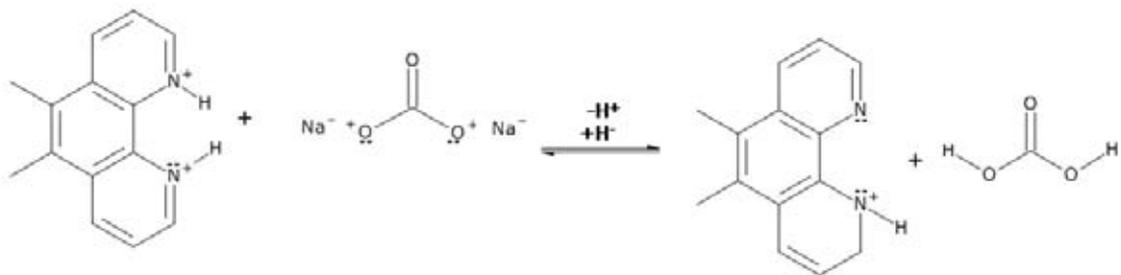


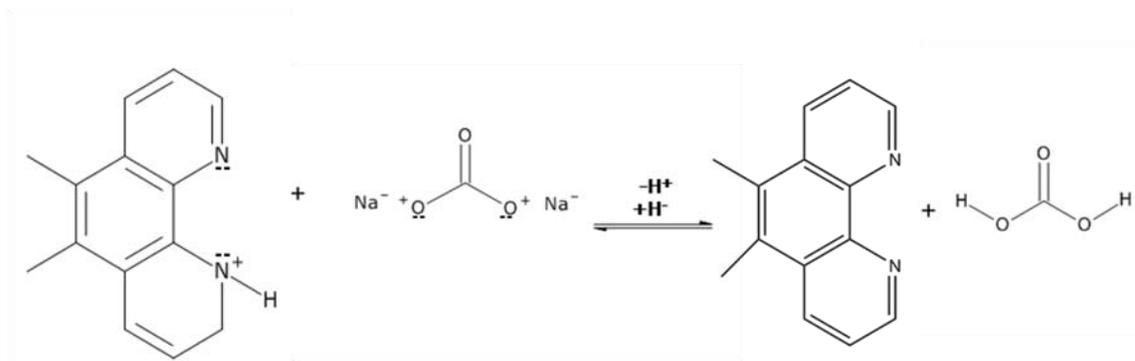
(5)





Puesto que se tiene una molécula con dos grupos aminos y además se tiene dos moles de glicerina. Lo que le sucede a un grupo también al otro.





#### 2.1.4 Importancia de la 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina.

La 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina tiene una amplia variedad de aplicaciones, principalmente como ligante para formar compuestos de coordinación. Debido a que la 5,6-dm-1,10-fen es un derivado de la 1,10-fenantrolina, en varios artículos siempre se analizan como forma comparativa.

Los compuestos de coordinación tienen ventajas únicas en tales aplicaciones (transferencia electrónica), ya que los estados de oxidación pueden cambiar y los sustituyentes en los ligantes pueden modificar la densidad electrónica del metal y por tanto modificar los potenciales de óxido/reducción. El metal activo redox debe reducirse y oxidarse de forma reversible entre dos ya sea electroquímicamente. [10] Los compuestos de coordinación de Rutenio (II) con fenantrolina han demostrado que participan en la transferencia de carga con péptidos o proteínas para la aplicación de biosensores, conversión de energía y la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. [11] La polimerización de 1,3-dienos es catalizada por la transición de compuestos de coordinación metálicos con ligantes de fósforo por nitrógeno, entonces, compuestos de coordinación de Cr, Fe y Co con ligantes como la fenantrolina fungen como catalizadores que afectan la polimerización. [12] La 5,6-dimetil-

1,10-fenantrolina es una sustitución de la 1,10-fenantrolina, y en varios artículos se reportan varias aplicaciones como ligantes, por ejemplo, con rutenio (II) y con dipiridino [3,2-a:2'3'-c] fenazina tiene uso solvatocrómico, es decir, se enciende en solución acuosa para observar la intercalación cuando entran los pares de bases del ADN. [13]

Compuestos de coordinación de fenantrolina con centro metálico Osmio (II) y Rutenio (II) hacen una conversión eficiente de la energía solar para los combustibles, funcionan como compuestos fotocatalizadores para la producción de hidrógeno a partir de agua. [14] Complejos de Cobalto (II) y Platino (II) con fenantrolina tiene propiedades antimicrobianas. [15] Hierro con fenantrolina tienen capacidad para mostrar citotoxicidad. El complejo de oro (III) con 5,6-dm-1,10-fen [(5,6dmp)AuCl<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] se ha evaluado su potencial como uso anticancerígeno. [16] Complejos de cobre con fenantrolina y oxamidas se han sintetizados para estudiar el comportamiento de la interacción con el ADN. La correlación entre la capacidad de unión al ADN y la actividad citotóxica en las células de fenotipo contra el cáncer, ha sido validado e investigado teórica y experimentalmente por algunos complejos de mono-, di- y tricobre (II) [17]. Compuestos de coordinación de cobre con fenantrolina y dppz presentan actividad biológica, que muestran antiproliferación tumoral, antimicrobiano, antifúngico, antiviral y antioxidante[12]. Cobre ternario (II) con **fenantrolina** y  $\alpha$ -lipoico inhiben la actividad de la polimerasa e induce la hebra escisión de ADN en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o tiol. Los complejos de cobre-fenantrolina, el ciclo entre Cu(II)-Cu(I) establecen la catálisis de la formación de especies reactivas de oxígeno que se encarga de la ruptura de la doble cadena del ADN[18]. Complejos de cobre con fenatrolina interaccionan con el ADN [19, 20] generando especies reactivas de oxígeno, esto se ha probado en líneas celulares, por ejemplo en neuroblastoma [21]. Los complejos de cobre poseen

actividades inhibitorias comparables tanto en líneas celulares de leucemia y carcinoma. [22].

El grupo de trabajo encabezado por la Dra Lena Ruiz ha diseñado, sintetizado, caracterizado y evaluado nuevos compuestos de coordinación de cobre (II) con fórmulas generales  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{N-O})]\text{NO}_3$  y  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{N-O})]\text{NO}_3$  donde N-N = X-1,10-fen ó 2,2'-bipiridina, N-O = aminoacido o péptidos y O-O = acetilacetato o salicilaldehido, los cuales llevan por nombre Casiopeínas. Estos compuestos han presentado excelentes resultados inhibiendo la proliferación celular de diversas líneas tumorales humanas in vitro así como reduciendo el volumen tumoral en ensayos in vivo. [5, 23]

Debido al éxito encontrado en las Casiopeínas, se realiza un nuevo estudio de compuestos inorgánicos con fórmulas generales  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{N}'-\text{N}')]\text{NO}_3$  donde N-N = X-1,10-fen y N'-N' = 2-aminometilbenzimidazol, con etilendiamina y o-fenilendiamina las cuales se presentan en esta tesis.

## **2.2 Síntesis inorgánica.**

### **2.2.1 Compuestos de coordinación.**

El cobre es un elemento con una abundancia en corteza terrestre de  $6.8 \times 10^{-3}$  porcentaje en masa, se encuentra en estado natural y combinado en minerales como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). El cobre es un buen conductor de calor, y se utiliza en aleaciones, cables eléctricos, plomería y monedas.

Los metales de transición tienen una tendencia particular a formar iones complejos. Un compuesto de coordinación por lo general consiste en un ion complejo y un contraión. El conocimiento de la naturaleza de los compuestos de coordinación se debe al trabajo de Alfred Werner, quien preparó, caracterizó y elucidó el tipo de enlace en compuestos de

metales de transición con el enlace de coordinación en 1893, obtuvo el Premio Nobel en Química en 1913. [24]

La característica típica de los metales de transición es que tienen incompletos los orbitales *d* y se oxidan generando varios estados de oxidación, estas características les confiere diversas propiedades sobresaliente, entre las que figuran su coloración particular, capacidad de formar compuestos paramagnéticos, actividad catalítica y, en especial, una marcada tendencia a formar iones complejos conocidos como compuestos de coordinación.

Las moléculas que se unen de forma covalente-coordinada con el ión del metal central se llaman ligantes; la formación de complejos es el resultado de la formación de enlaces covalentes coordinados, en los que el ión del metal actúa como ácido de Lewis, y los ligantes, como base de Lewis. [25]

Hay dos clases principales de ligantes:

a) **Ligantes donadores sigma**, que actúan como donadores de pares de electrones, y forman complejos con todos los tipos de ácidos de Lewis, iones metálicos.

b) **Ligantes donadores n**, forman complejos en su mayor parte, con metales de transición. Esta interacción ocurre debido a las propiedades especiales tanto del metal como del ligante.

c) **Ligantes donadores sigma y aceptores n** El metal posee orbitales *d* que se pueden utilizar para formar enlaces; el ligante no sólo posee capacidad de **donador**, sigma y **aceptores n**.

La 1,10-fenantrolina, 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina, 4,5-dimetil-o-fenilendiamina, etilendiamina y acetilacetato, son ligantes bidentados, ya que presentan dos átomos donadores con pares libres para enlazarse a un ión metálico. Los ligantes bidentados comunes ocupan posiciones cis alrededor de un ión metálico. La 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina, es una molécula **con orbitales n deslocalizados**, puede

estabilizar bajos estados de oxidación, Tiene orbitales vacantes los cuales aceptan la densidad electrónica de los orbitales metálicos, puede desplazar la alta densidad de electrones en el átomo metálico hacia los ligantes.

Existen moléculas orgánicas insaturadas e iones que también son capaces de formar complejos con metales de transición en bajos estados de oxidación, y a éstos se les conoce como **complejos  $\pi$** . Hay una **diferencia cualitativa con los ligantes ácidos  $\pi$** . Estos últimos forman **enlaces con el metal, e implican orbitales  $\sigma$  y orbitales  $\pi$  cuyos planos nodales incluyen el eje del enlace  $\sigma$** .

Los tipos de compuestos de nitrógeno orgánico que pueden actuar como ligante, son innumerables. Los ligantes coordinados de aminas pueden experimentar reacciones de oxidación y condensación.

Las aminas aromáticas, o más bien las poliiiminas, como la 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina difieren considerablemente de las aminas alifáticas, por el hecho de que pueden formar compuestos de coordinación con átomos metálicos en un amplio intervalo de estados de oxidación. [26]

Las estructuras de los compuestos de coordinación se pueden estudiar mediante dos propiedades: 1) **el número de coordinación**, que es el número de átomos o ligantes exteriores enlazados al átomo central, y 2) **la geometría**, que es la distribución geométrica de estos átomos ligantes y la consecuente simetría de los complejos.

Al estudiar la geometría de los compuestos de coordinación a menudo se encuentra que existen varias maneras de acomodar los ligantes alrededor del átomo central o sea presentan varios tipos de isomería. Cada una de las estructuras tiene distintas propiedades físicas y químicas particulares.

Otra propiedad importante de los compuestos de coordinación es el número de oxidación del átomo metálico central. La carga neta de un

ion complejo es la suma de las cargas de este átomo y de los ligantes que lo rodean.

Los ligantes se clasifican en monodentados, bidentados o polidentados. Los ligantes bidentados y polidentados también se conocen como agentes quelatantes por su capacidad para sujetar al átomo de un metal como una pinza (del griego *kele*, que significa pinza).

### **2.2.2 Química de los compuestos de coordinación.**

La teoría del campo cristalino explica las propiedades magnéticas y de color de muchos compuestos de coordinación, en función de fuerzas electrostáticas. En un compuesto de coordinación tiene lugar dos tipos de interacciones electrostáticas. Una es la atracción entre el ion metálico positivo y el ligante con carga negativa o el extremo con carga negativa de un ligante polar. Esta es la fuerza que une a los ligantes con el metal. El otro tipo de interacción es la repulsión electrostática entre los pares de electrones de los ligantes y los electrones de los orbitales *d* de los metales. [24]

En un complejo octaédrico, el átomo metálico central se rodea de seis pares libres de electrones (de los seis ligantes, cuando son ligantes monodentados), así que los cinco orbitales *d* experimentan cambio en energía por efecto de la acción de cargas electrostáticas generada por los ligantes.

Como consecuencia de estas interacciones metal-ligante, los cinco orbitales *d* del complejo octaédrico se separan en dos conjuntos de diferentes niveles de energía: uno superior, con dos orbitales que tienen la misma energía ( $dx^2-y^2$  y  $dz^2$ ), y otro de menor energía con tres orbitales de la misma energía ( $dxy$ ,  $dyz$  y  $dxz$ ) como se muestra en la figura 2.2.1.

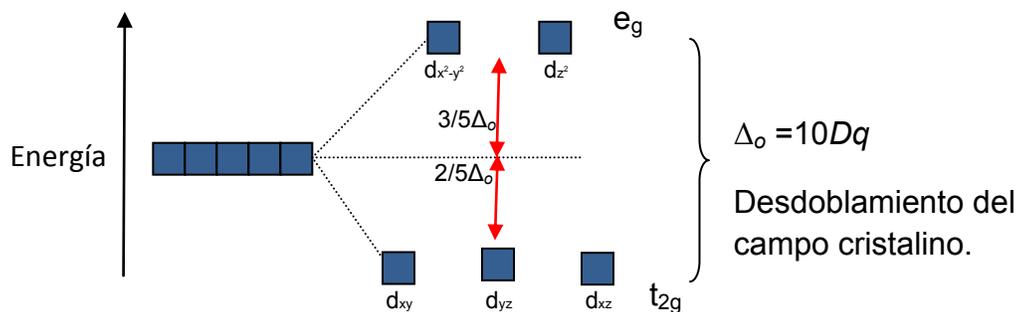


Figura 2.2.1. Desdoblamiento de campo cristalino entre los orbitales  $d$  de un complejo octaédrico.

La diferencia de energía entre dos conjuntos de orbitales  $d$  de un átomo metálico en presencia de ligantes se conoce como desdoblamiento de **campo cristalino** ( $\Delta_o$ ). La magnitud de  $\Delta_o$  depende del metal y de la naturaleza de los ligantes, e influye directamente en el color y las propiedades magnéticas de los iones complejos.

La manera más adecuada para medir el desdoblamiento del campo cristalino es utilizar los métodos espectroscópicos para determinar la longitud de onda a la cual se absorbe la luz visible.

Sabiendo que la energía de un fotón está dada por la siguiente ecuación:

$$E = h\nu \quad (1)$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ) y  $\nu$  es la frecuencia de la radiación, ecuación (2)

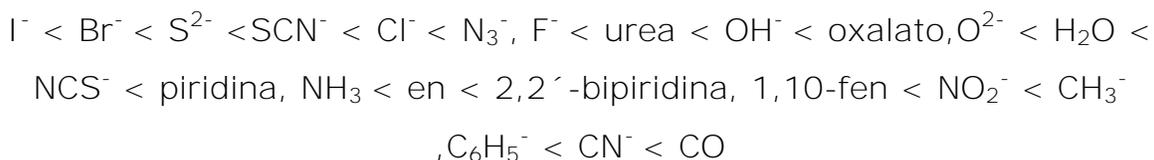
$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

La energía de un fotón es igual a la diferencia entre el estado fundamental y un estado excitado, se produce la absorción cuando el fotón choca con el átomo, ion o compuesto, y un electrón se promueve a un nivel de energía mayor. [25]

Todos los colores surgen de transiciones electrónicas entre niveles cuyos espaciamentos corresponden a las longitudes de ondas disponibles en el espectro visible. En los compuestos de coordinación, estas transiciones

suelen llamarse transiciones ***d-d***, porque en ellas participan orbitales moleculares ***d*** de carácter metálico (los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$  o  $e$  y  $t_2$  en compuestos de coordinación octaédricos y tetraédricos, respectivamente). Puesto que este espaciamiento depende de factores como la geometría del complejo, la naturaleza de los ligantes presentes y el estado de oxidación del átomo metálico central, los espectros electrónicos de los compuestos de coordinación proporcionan información valiosa con respecto a sus enlaces y estructura. Un ion metálico ***d<sup>9</sup>*** tiene un sitio vacío o "hueco" para electrones en el nivel ***d*** y por tanto se puede considerar como el inverso del ordenamiento ***d<sup>1</sup>***. [24]

Con los datos espectroscópicos de varios complejos que tienen el mismo átomo metálico pero distintos ligantes, los químicos han calculado el desdoblamiento del campo cristalino para cada ligante y establecido una serie espectroquímica, que es una serie de ligantes ordenados por su capacidad creciente para desdoblar los niveles de energía de los orbitales ***d***:



**Estos ligantes se disponen en orden creciente del valor de  $\Delta_o$ .**

La magnitud del desdoblamiento del campo cristalino también determina las propiedades magnéticas de un ion complejo. De acuerdo con la regla de Hund, se alcanza la máxima estabilidad cuando los electrones ocupan cinco orbitales diferentes con espines paralelos. Pero esta distribución sólo se logra con un costo; dos de los cinco electrones deben promoverse a los orbitales  $dx^2-y^2$  y  $dz^2$  de mayor energía. En cambio, si los cinco electrones entran a los orbitales  $dxy$ ,  $dyz$  y  $dxz$ , no es necesario invertir esta energía. [25]

La figura 2.2.2 muestra la distribución de electrones entre los orbitales  $d$  que da lugar a complejos de alto y bajo espín. La distribución real de los electrones se determinará por la estabilidad que se gana al tener el máximo de espines paralelos frente a la energía que se invierte para promover los electrones a los orbitales  $d$  de mayor energía. Los complejos de alto espín son más paramagnéticos que los de bajo espín. Se puede conocer el número real de electrones no apareados en un ion complejo mediante mediciones magnéticas.

La división en estos dos grupos surge de las propiedades de simetría de los orbitales dentro de un medio octaédrico, se observa que los orbitales  $dx^2-y^2$  y  $dz^2$  se transforman en la representación  $E_g$  y los orbitales  $dxy$ ,  $dyz$  y  $dxz$  se transforman en la representación  $T_{2g}$ . La conclusión anterior de que los orbitales se dividen en dos conjuntos, uno con degeneración doble y el otro con degeneración triple. El nombre que generalmente se da a estos dos grupos también denota estas propiedades de simetría:  $t_{2g}$  para el conjunto con triple degeneración y  $e_g$  para el par con doble degeneración, y la letra minúscula es adecuada para los orbitales.

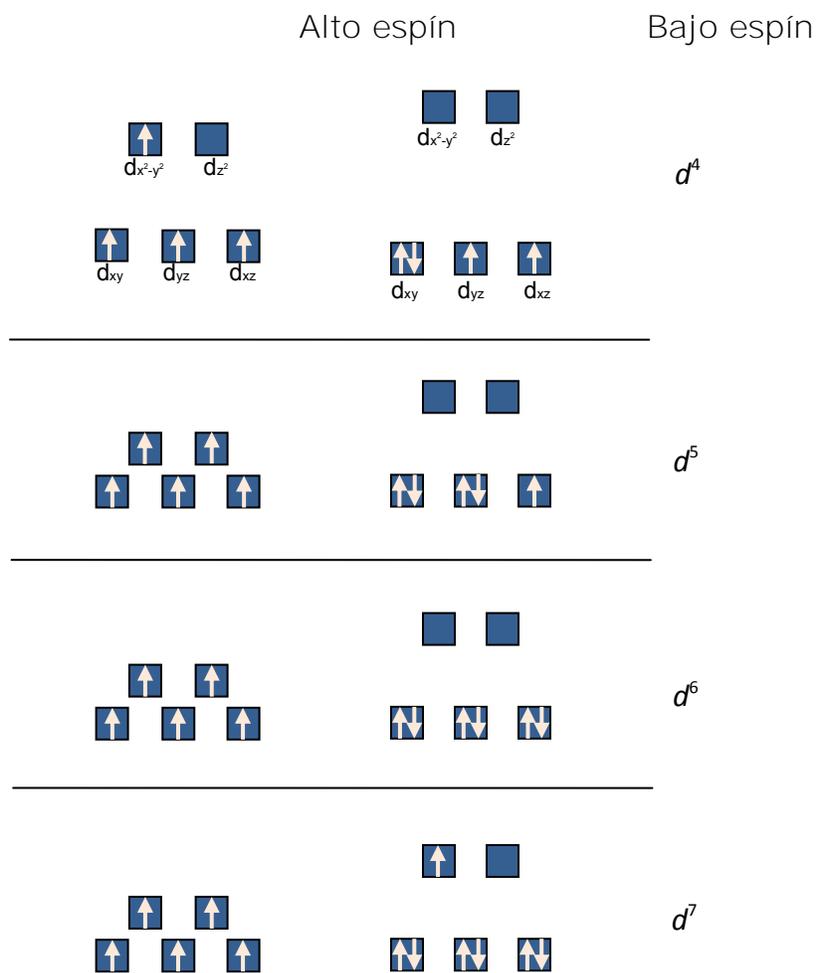


Figura 2.2.2. Diagramas de orbitales para los complejos octaédricos de alto espín y de bajo espín que corresponden a las configuraciones electrónicas  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  y  $d^7$ . No se pueden hacer tales distinciones para  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^9$  y  $d^{10}$ . [24]

El grado en que los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$  se separan en un complejo octaédrico se representa como  $\Delta_o$  (el subíndice **o** significa octaédrico) o  $10Dq$ . Se puede comprender mejor la naturaleza de esta división considerando la formación de un complejo como un proceso de dos pasos. En el primer paso, los ligantes se aproximan al metal central y, en teoría, producen un campo esférico, el cual repele a todos los orbitales  $d$  en el mismo grado. En el segundo, los ligantes ejercen un campo octaédrico que divide la degeneración de los orbitales. Al pasar

del primero al segundo paso, se observa que el baricentro o “centro de gravedad”, de los orbitales permanece constante. Es decir, la energía de todos los orbitales se eleva por la repulsión de los ligantes que avanzan en el paso uno, pero el simple reordenamiento de ligantes de un campo esférico de tipo teórico a un campo octaédrico no altera la energía promedio de los cinco orbitales  $d$ . Para mantener el baricentro constante, es necesario que los dos orbitales  $e_g$  sean repelidos más por  $0.6\Delta_o$  mientras los tres orbitales  $t_{2g}$  se estabilizan en un grado de  $0.4\Delta_o$  como se indica en figura 5. Esta constancia del baricentro de los orbitales es válida en todos los complejos sin imposter su geometría. [27]

El desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales  $d$  en otros compuestos de coordinación, tetraédricos y planos cuadrados, también se explica de manera satisfactoria con la teoría del campo cristalino. De hecho, el patrón de desdoblamiento para un ion tetraédrico es exactamente opuesto al de un compuesto de coordinación octaédrico. En este caso, los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xz}$  están más dirigidos hacia los ligantes, y por lo tanto tienen más energía que los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  como se muestra en la figura 2.2.3.

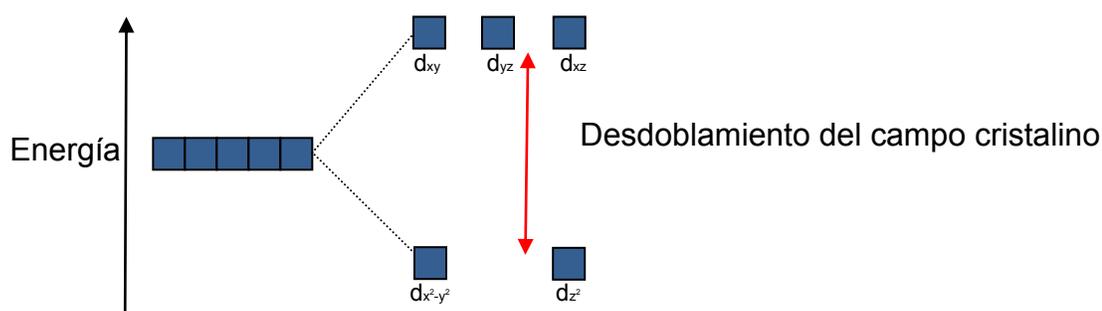


Figura 2.2.3. Desdoblamiento de campo cristalino entre los orbitales  $d$  de un complejo tetraédrico.

La mayor parte de los complejos tetraédricos es de alto espín, y al parecer la estructura tetraédrica reduce la magnitud de las interacciones metal-ligante, que da como resultado un valor menor de  $\Delta_o$  en comparación con los complejo tetraédrico tiene un menor número de ligantes.

Como se aprecia en la figura 2.2.3. El patrón de desdoblamiento de los complejos planos cuadrados es el más complicado. Es claro que el orbital  $dx^2-y^2$  posee la energía más alta (como en el caso del octaedro) seguido del orbital  $dxy$ . Sin embargo, no es posible determinar la posición relativa de los orbitales  $dz^2$ ,  $dxz$  y  $dyz$  por simple inspección, sino que debe de calcularse. [24]

El arreglo cuadrado plano es un caso especial de la simetría más general del tipo  $D_{4h}$ , que abarca a los complejos octaédricos distorsionados tetragonalmente.

Si dos ligantes *trans* en un complejo octaédrico  $ML_6$  (por ejemplo, los que se encuentran sobre el eje  $z$ ) se desplazan para acercarse al ion metálico o alejarse de él, se dice que el complejo resultante experimenta distorsión tetragonal. En general, estas distorsiones no son favorables, ya que producen una pérdida neta de energía de enlace. Sin embargo, en ciertos casos se produce este tipo de distorsión debido al efecto de Jahn-Teller. La distorsión tetraédrica con respecto a la simetría octaédrica a menudo se produce aun cuando los seis ligantes del complejo sean iguales: Dos grupos L en posición *trans* uno con respecto al otro, se encuentran demasiado cerca o demasiado lejos del ion metálico con respecto a los cuatro ligantes restantes. Las distorsiones de este tipo en general son favorecidas en ciertas condiciones descritas por el teorema de Jahn-Teller. Dicho teorema dice que para una molécula no lineal en un estado de degeneración electrónica, la distorsión debe producirse con objeto de reducir la simetría, eliminar la degeneración y reducir la energía. Es posible determinar qué un

complejo octaédrico experimentan distorsiones Jahn-Teller considerando las degeneraciones del estado basal. Se esperan distorsiones espontáneas de Jahn-Teller para todas las configuraciones restantes:  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^4$ ,  $d^5$  de espín bajo,  $d^6$ ,  $d^7$  y  $d^9$  de espín alto. El teorema de Jahn-Teller en sí no predice el tipo de distorsión que se llevará a cabo, sólo indica que el centro de simetría se conserva. Parte de la evidencia más fuerte del efecto Jahn-Teller en los compuestos de los metales de transición, proviene de los estudios estructurales de sólidos que contienen al ion  $d^9$   $\text{Cu}^{2+}$ . La distorsión, ya sea por elongación o compresión, conduce a la estabilización del complejo de cobre (II).

En la figura 2.2.4. Se ilustra el efecto de la elongación del eje  $z$  sobre los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$  en un complejo octaédrico. Los orbitales que tienen una componente  $z$  (son  $dz^2$ ,  $dxz$  y  $dyz$ ) experimentarán una reducción de repulsión electrostática de los ligandos y, por tanto, se estabilizarán.

**De manera simultánea, los orbitales que "no son  $z$ " aumentarán de energía y el baricentro permanecerá constante.** El resultado total es que el nivel  $e_g$  se divide en dos niveles, el superior  $b_{1g}$  ( $dx^2-y^2$ ) y el inferior  $a_{1g}$  ( $dz^2$ ), y el conjunto  $t_{2g}$  se divide en un nivel  $b_{2g}$  ( $dxy$ ) y un nivel de doble degeneración  $e_g$  ( $dyz$  y  $dxz$ ). La energía que separa a los niveles  $b_{2g}$  ( $dxy$ ) y  $b_{1g}$  ( $dx^2-y^2$ ) **se define como  $\Delta$ .** Como en el caso octaédrico esta división es igual a  $10Dq$ . Sin embargo, la descripción total del espaciamiento de los orbitales del campo cristalino para complejos cuadrados planos requiere de parámetros adicionales, que en general se conocen como  $D_t$  y  $D_s$ .

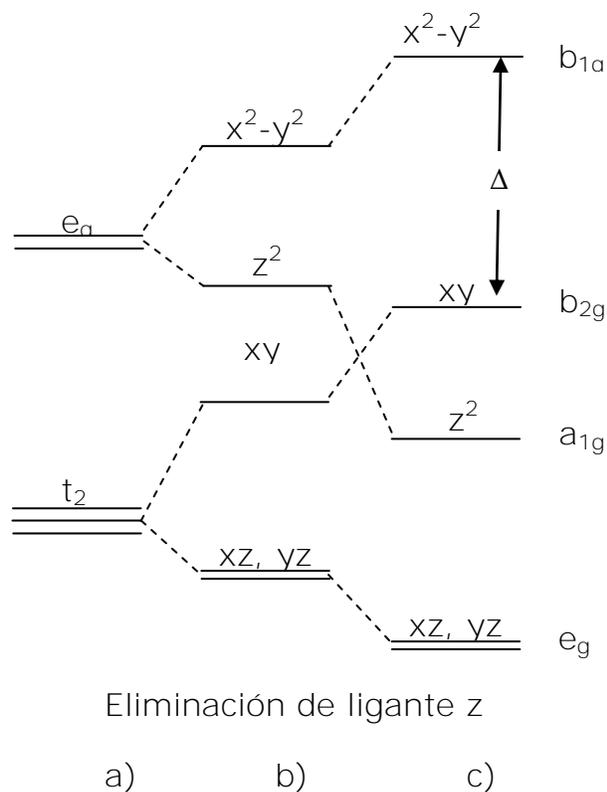


Figura 2.2.4 complejo octaédrico: a) experimentando la elongación del eje **z**, de manera que se vuelve tetragonal distorsionado. b) Finalmente llega al límite cuadrado plano. c) El orbital  $a_{1g}$  ( $d_{z^2}$ ) puede encontrarse por debajo de los orbitales  $e_g$  ( $dxz$  y  $dzy$ ) en el complejo cuadrado plano. [27]

Número de coordinación 5. Tiene dos geometrías principales, que se pueden designar convenientemente indicando los poliedros definidos por el grupo de átomos ligantes. En un caso, los átomos ligantes se hallan en los vértices de una bipirámide trigonal, (*bpt*), y en el otro, en los vértices de una pirámide cuadrada (*pc*). La *bpt* pertenece al grupo de simetría  $D_{3h}$ ; la pertenece al grupo  $C_{4v}$ . Es interesante y muy importante que estas dos estructuras sean lo suficientemente similares para poder interconvertirse sin gran dificultad. Además, gran parte de los complejos conocidos de coordinación cinco tienen estructuras que son intermedias

entre las dos estructuras prototipo. Esta fácil cualidad de deformarse e interconvertirse origina uno de los tipos más importantes de flexibilidad estereoquímica. En general, parece que la bipirámide triangular (*bpt*) es algo más común que la pirámide de base cuadrada (*pc*), pero no existe ninguna regla para predecirlas.

Número de coordinación 6. Este es quizás el número de coordinación más común, y los seis ligantes están casi invariablemente en los vértices de un octaedro normal o de un octaedro distorsionado. El octaedro regular, grupo *Oh*, posee una muy alta simetría. Hay tres formas principales para la distorsión del octaedro. Una de ellas es la *tetragonal*, que consiste en la elongación o contracción a lo largo de un solo eje  $C_4$ ; la simetría resultante es sólo *D<sub>4h</sub>*. la otra es la *rómbica*, la cual consiste en cambios en la longitud de dos de los tres ejes  $C_4$ , de modo tal que no haya dos ejes iguales; la simetría es en este caso, sólo *D<sub>2h</sub>*. La tercera es una distorsión *trigonal*, en la que hay elongación o contracción a lo largo de uno de los ejes  $C_3$ , de modo que la simetría se reduce a *D<sub>3d</sub>*. la distorsión trigonal implica generalmente la elongación de uno de los ejes  $C_4$  y en el límite, se pierden totalmente dos ligantes trans, lo cual deja un complejo cuadrado tetra coordinado. La distorsión trigonal transforma al octaedro en un antiprisma trigonal.

Un punto importante que se debe tomar en cuenta son las reglas de selección que rigen las transiciones electrónicas. Estas reflejan las restricciones sobre los cambios de estado disponibles para un átomo o molécula. Cualquier transición que viole una regla de selección se denomina "prohibida".

La primera regla de selección, conocida como regla de Laporte, dice que las únicas transiciones permitidas son las que tiene cambio de paridad: las transiciones de gerade a ungerade ( $g \rightarrow u$ ) y de ungerade a gerade ( $u \rightarrow g$ ) son permitidas, pero las  $g \rightarrow g$  y  $u \rightarrow u$  no. Como todos los orbitales *d* tienen simetría gerade en las moléculas centrosimétricas,

esto significa que todas las transiciones d-d en complejos octaédricos están prohibidas formalmente.

Una segunda regla de selección dice que cualquier transición para la cual  $\Delta S \neq 0$  está prohibida; es decir, para que pueda ser permitida, la transición no debe incluir cambio del estado de espín. La regla de selección de espín se rompe en complejos que presentan apareación de espín y orbitales.

El ancho de la absorción en un espectro electrónico también es importante, puesto que se puede atribuir principalmente al hecho de que el compuesto de coordinación no es una estructura estática de tipo rígido, más bien, los enlaces entre el metal y los ligantes vibran de manera constante como resultado, el pico de absorción se integra sobre un conjunto de moléculas con estructura molecular ligeramente distinta y valores algo diferentes de  $\Delta_o$ . Los movimientos de ligantes de este tipo se exageran mediante colisiones moleculares en la solución.

También se observan máximos bien marcados en espectros de soluciones cuando las transiciones se efectúan en estados basales y excitados que no son sensibles a cambios de  $\Delta_o$ , o son afectados de manera idéntica por estos cambios. Estos términos aparecen en los diagramas de niveles de energía como líneas paralelas, que se hacen horizontales en caso de que las energías sean independientes de  $\Delta_o$ . Dos factores adicionales que contribuyen al ancho y a la forma de las líneas, son el apareamiento entre espín y orbital que prevalecen particularmente en complejos de los metales de transición más pesado y el distanciamiento de la simetría cúbica, por ejemplo por efecto de Jahn-Teller. Los complejos metálicos de baja valencia son invariablemente coloreados, siendo generalmente de un color muy intenso. Para los que contienen metales de transición se cree que las bandas que causan estos colores son principalmente  $d \rightarrow n^*$  de transferencia de carga. [26]

La transferencia de carga desde el metal al ligante se observa **comunmente en complejos con ligantes que poseen orbitales  $n^*$  de baja energía**, especialmente si son ligandos aromáticos. Si el ion metálico tiene un número de oxidación bajo, en cuyo caso sus orbitales ***d*** tendrán una energía relativamente alta, la transición se producirá a energía baja. La familia de ligantes que intervienen más frecuentemente en las transiciones TCML son las diiminas, que tienen dos átomos de N dadores, los cuales donan su par libre de electrones; dos ejemplos importantes son la bipyridina y la fenantrolina. Los complejos de las diiminas con intensas bandas TCML pueden ser especies de tris (diimina). Un ligante diimina puede también ser sustituido fácilmente en un complejo por otros ligantes que favorecen los estados de oxidación bajos. La existencia de las transiciones TCML no está limitada a los ligantes diimina.

Desde el punto de vista de la aplicación tal vez sean más importantes aquellos que incluyen transiciones de transferencia de carga. En estas transiciones hay transferencia de electrones de una parte del complejo a otra. De manera más específica, un electrón se desplaza de un orbital que tiene un carácter principalmente de ligante, a otro que tiene carácter principal de metal transferencia de carga ligante-metal, (TCLM) o viceversa transferencia de carga de metal a ligante, (TCML). A diferencia de las transiciones ***d-d***, las que incluyen transferencia de carga están totalmente permitidas y, por tanto dan origen a absorciones mucho más intensas. Cuando estas absorciones caen en la región visible, con frecuencia producen colores luminosos y en ello reside el origen del interés práctico en este tipo de transiciones. [28]

Las sustancias fueron clasificadas por primera vez como diamagnéticas o paramagnéticas por Michael Faraday en 1845. Cuando se coloca cualquier sustancia en un campo magnético externo, se produce una circulación inducida de electrones que da lugar a un momento

magnético alineado en oposición al campo aplicado. Esto es el fenómeno del diamagnetismo y surge por los electrones apareados dentro de la muestra. Como todos los compuestos contienen algunos electrones apareados, el diamagnetismo es una propiedad universal de la materia. Cuando una sustancia tiene solamente electrones apareados, su efecto predomina, y el material se clasifica como diamagnético y experimenta una leve repulsión frente a un campo magnético.

El paramagnetismo es producido por los electrones desapareados en la muestra. Los espines y movimientos orbitales de estos electrones dan origen a momentos magnéticos moleculares permanente que tienden a alinearse con el campo aplicado. Por ser mucho más grande que el efecto diamagnético, el efecto paramagnético cancela cualquier repulsión entre el campo aplicado y los electrones apareados de la muestra. Por tanto, inclusive las sustancias que sólo tienen un electrón desapareado por molécula presentan una atracción neta hacia un campo magnético. El efecto paramagnético sólo se observa en presencia de un campo externo: al retirar el campo, los momentos moleculares individuales se hacen aleatorio debido al movimiento térmico, y la muestra en sí carece de momento neto. Cuando hay presente algún campo, existe competencia entre la tendencia térmica hacia la aleatoriedad y la capacidad del campo para forzar la alineación. En consecuencia, los efectos paramagnéticos disminuyen de magnitud a medida que la temperatura aumenta. [28]

### 3. Objetivos

#### 3.1 Objetivo general

Obtener 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina, la cual se utilizará como ligante para sintetizar una variedad de quelatos mixtos de cobre (II).

#### 3.2 Objetivos particulares

- ★ Sintetizar 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina, mediante la síntesis de Skraup.
- ★ Caracterizar la 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina mediante su punto de fusión y -técnicas espectroscópicas como IR, Espectrometría de Masas y RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  RMN-COSY y RMN-HSQC.
- ★ Utilizar la 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina como ligante para sintetizar y caracterizar mediante técnicas espectroscópicas como IR, AE, EM,  $\Lambda_M$ ,  $\mu_{\text{eff}}$ , y UV/vis, compuestos mixtos de cobre(II) del tipo  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{N-N})](\text{NO}_3)_2$  donde N-N es 4,5-dm-o-fenilendiamina y etilendiamina.
- ★ Sintetizar y caracterizar complejos mixtos de cobre(II) del tipo  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{N-N})](\text{NO}_3)_2$  donde N-N es 4,5-dimetil-o-fenilendiamina y etilendiamina.
- ★ Comparar la síntesis de los nuevos compuestos con el compuesto  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})](\text{NO}_3)_2$  y  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)_2$  que ya han sido reportados.
- ★ Sintetizar y caracterizar complejos mixtos de cobre(II) del tipo  $[\text{Cu}(\text{N-N})_2](\text{NO}_3)_2$  donde N-N es 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina, 1,10-fenantrolina, 4,5-dimetil-o-fenilendiamina y etilendiamina, y  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  para fines comparativos.

#### **4. Hipótesis**

Realizando una modificación a la síntesis de Skraup para quinolinas, se puede tener un procedimiento experimental para obtener 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina usando como agente oxidante pentóxido de arsénico. Una vez obtenida la 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina se utiliza como ligante para sintetizar compuestos de coordinación de cobre.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Síntesis de la 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina.

La síntesis de Skraup para obtener 5,6-dmfen se llevó a cabo empleando 4,5-dm-o-fenilendiamina, glicerina, ácido arsénico y ácido sulfúrico. Se trata de una reacción exotérmica, que conforme pasa el tiempo de reacción cambia de tonalidad de café a negro. La glicerina con el ácido sulfúrico forman in situ la acroleína, que es el compuesto  $\alpha,\beta$ -insaturado que se condensa con la 4,5-dmof y el ácido arsénico, mediante una reacción de oxidación para formar el producto aromático final, la 5,6-dmfen.

El curso de la reacción se lleva a cabo mediante ccf con el sistema 1:4 AcOEt:Hex, observándose que a las 4 horas de reacción ya no hay presencia de materia prima.

Después de observar la ausencia de materia prima, la solución se lleva a un vaso de precipitado y se agrega un volumen de agua equivalente al volumen obtenido de la solución.

Posteriormente se lleva la solución a un pH alcalino con una solución concentrada de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se observa un cambio de color, la solución de color café translúcida, al tener un pH de 7-8 se vuelve una solución café mate, se deja reposar durante una semana. Conforme pasan los días se observa un sólido café en la solución.

Pasando 7 días, se filtra la solución, se obtiene un sólido café y un líquido amarillo.

El líquido se lleva a extracción continua con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , por 8 horas, se destila a presión reducida el exceso de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , obteniéndose un sólido café que se recristaliza de EtOH/Agua, con carbón activado para obtener un sólido amarillo (lote 1).

El sólido café de la solución principal, se lleva a reflujo con 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  por 20 min. Se repite el anterior procedimiento 3 veces más,

hasta tener un sólido amarillo intenso, el cual se recristaliza de EtOH/Agua, y carbón activado obteniéndose un sólido amarillo (lote 2). Ambos lotes se recristalizan nuevamente de EtOH/Agua y con carbón activado hasta obtener un sólido beige claro, el cual tiene un punto de fusión de 267-269°C y un rendimiento de 28%

## **5.2 Caracterización de la 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina.**

El sólido se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas de IR, EM, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , RMN COSY y RMN HSQC.

### **5.2.1 Espectroscopía de infrarrojo.**

Debido a que la 5,6-dm-1,10-fenantrolina es la fusión de anillos aromáticos, se tienen comportamientos espectroscópicos similares a los anillos aromáticos.

Los anillos aromáticos muestran una absorción de estiramiento C-H característica en  $3030\text{ cm}^{-1}$  y una serie de bandas en el intervalo de  $1450$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$  del espectro de infrarrojo. Por lo general, la banda aromática C-H en  $3030\text{ cm}^{-1}$  tiene menos intensidad y ocurre justo a la izquierda de una banda C-H saturada típica. A veces se observan hasta cuatro absorciones en la región de  $1450$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$  debido a los movimientos moleculares complejos del propio anillo. Por lo general dos bandas, una en  $1500\text{ cm}^{-1}$  y una en  $1600\text{ cm}^{-1}$ , son más intensas. Además los compuestos aromáticos muestran absorciones débiles en la región de  $1660$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  y absorciones fuertes en el intervalos de  $690$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  debidas al desdoblamiento C-H fuera del plano. [29]

En el espectro de FT-IR (figura 5.2.1) se observan bandas de **C-H** de compuesto insaturado y saturado, la presencia de una banda muy característica de los metilos debido a la torsión simétrica. Para confirmar la presencia de anillos aromáticos se observan dos bandas de **C-H** por la vibración fuera del plano. Para confirmar que las dobles ligaduras

pertenecen a anillos aromáticos se encuentran tres bandas que corresponden a estiramiento de **C=C**, dos bandas de **C=N**, una a valores más bajos de frecuencia debida al anillo heterociclo.

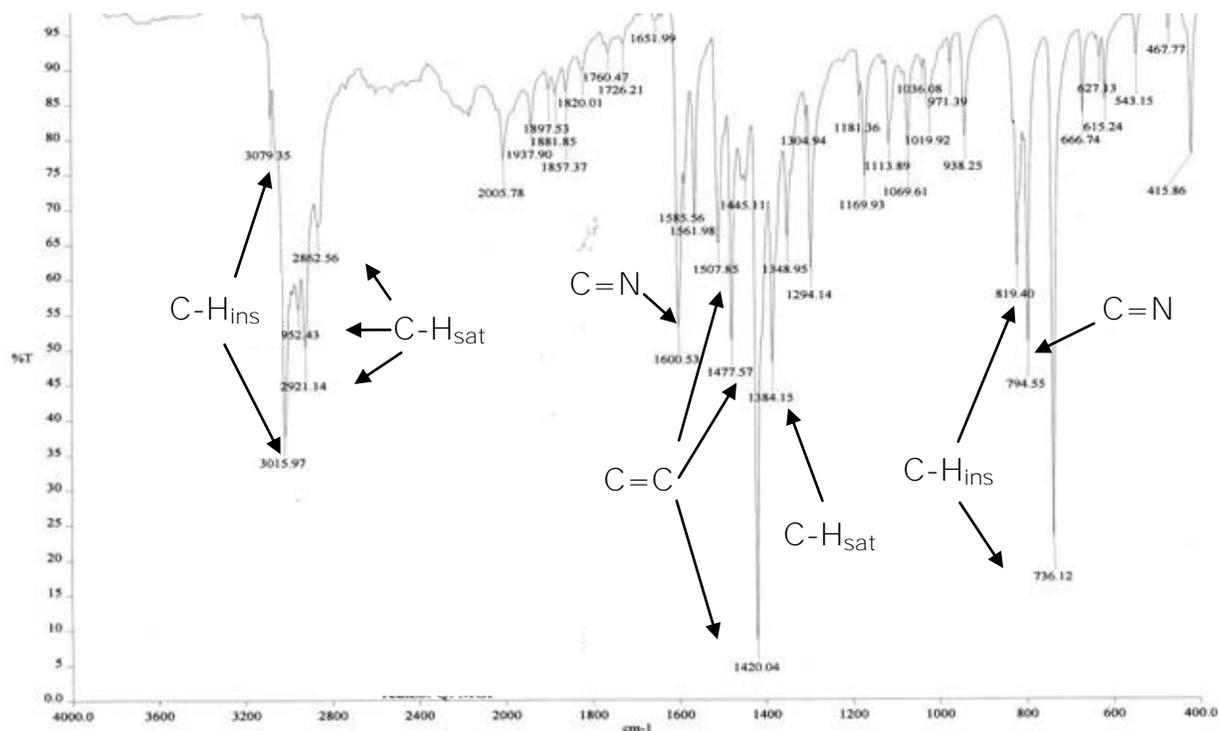


Figura 5.2.1. Espectro de IR de 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina.

## 5.2.2 Espectrometría de Masas

El anillo heteroaromático tiene los mismos efectos en una cadena de alquilo como en un anillo de benceno: se promueve la ruptura del enlace beta del anillo (en compuestos aromáticos alquil-substituidos, la ruptura es muy probable en el enlace beta del anillo dando el ion bencilo el cual es muy estable su resonancia) y lleva a un pico principal prominente (puesto que dobles enlaces, estructuras cíclicas y anillos heteroaromáticos especialmente estabilizan el ion principal y por lo

tanto aumentan la probabilidad de su aparición). El pico principal suele ser fuerte. [29]

Teniendo en cuenta la fórmula condensada  $C_{14}H_{12}N_2$ , se tiene una masa molar de 208.25 g/mol. La regla del nitrógeno dice "los compuestos que contienen un número non de nitrógeno en su molécula tendrán un peso molecular non y un número par de átomos de nitrógeno producirá un ión de masa nominal par".

En el espectro de masas (figura 5.2.2), se observa un ión molecular de 208 m/z, se tiene un peso molecular par.

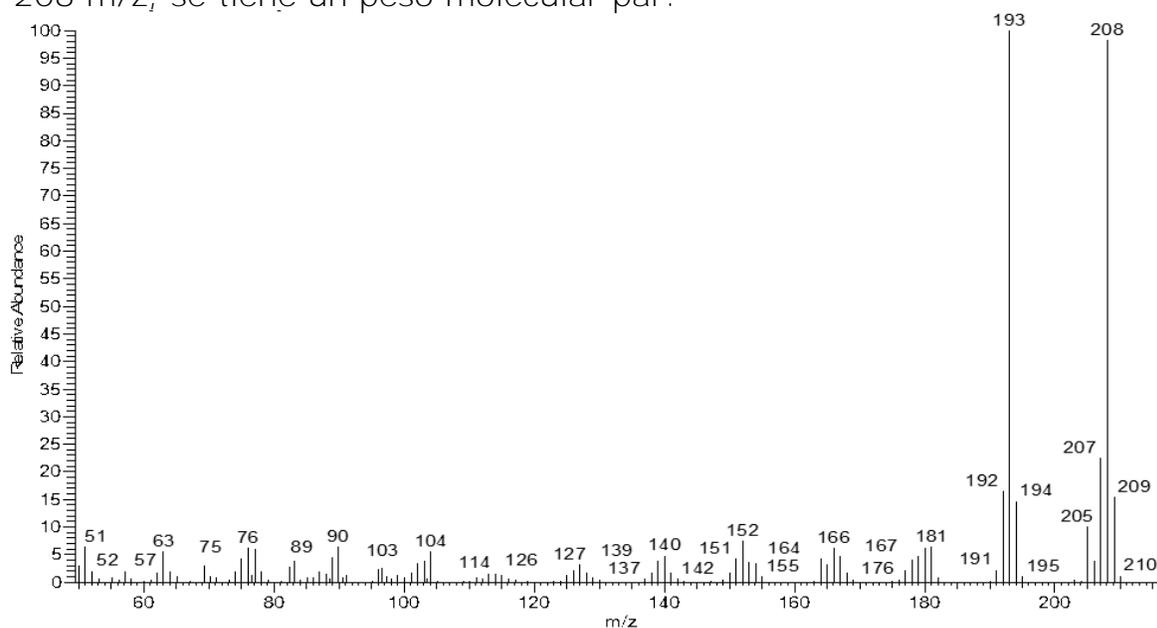


Figura 5.2.2. Espectro de masas de la 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina

Así que se cumple la regla del nitrógeno, hay un número par de átomos de nitrógeno, lo cual concuerda con la fórmula condensada.

Hay presencia de un pico base en 193 m/z, así que se tiene una pérdida de 15 m/z, el cual corresponde a un metilo ( $\bullet CH_3$ ). Por lo tanto el valor 193 m/z corresponde a la masa molecular del compuesto 5,6-dm-fen menos un metilo, como se observa en la figura 5.2.3.

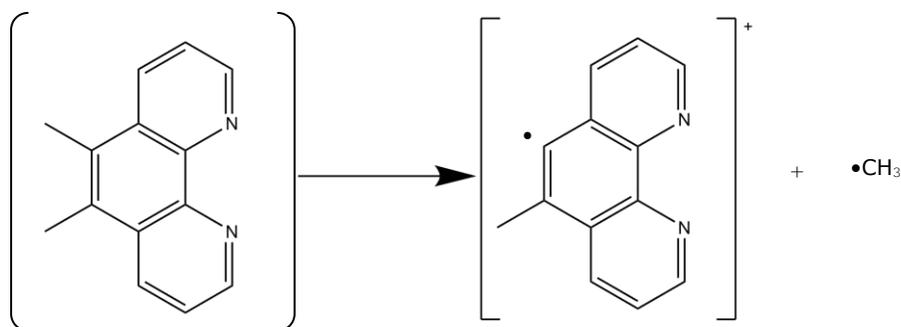


Figura 5.2.3. Reacción de la pérdida de un metilo

### 5.2.3 Resonancia Magnética Nuclear.

Se realizó Resonancia Magnética Nuclear en una dimensión RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , y en dos dimensiones tanto en el experimento homonuclear como en el heteronuclear.

#### 5.2.3.1 Experimento en 1D

##### 5.2.3.1.1 RMN $^1\text{H}$

Los hidrógenos unidos al anillo aromático son fácilmente identificables en el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Los hidrógenos aromáticos están fuertemente **desprotegidos por el anillo y absorben entre 6.5 y 8.0  $\delta$** . Con frecuencia se acoplan entre sí los espines de los protones del anillo aromático no equivalentes en los anillos sustituidos, dando origen a los protones aromáticos no equivalentes en los anillos sustituidos, dando origen a los protones de desdoblamiento espín-espín que pueden identificar la sustitución.

La mayor diferencia en el desplazamiento químico entre los protones aromáticos (6.5-8.0  $\delta$ ) y los protones vinílicos (4.5-6.5  $\delta$ ) se debe a una propiedad de los anillos aromáticos llamada corriente anular. Cuando un anillo aromático se orienta perpendicularmente a un campo magnético fuerte, los electrones  $\pi$  deslocalizados circulan alrededor del anillo,

produciendo un pequeño campo magnético local. Este campo inducido se opone al campo aplicado en el punto medio del anillo, pero refuerza el campo aplicado fuera del anillo. Por tanto, los protones aromáticos experimentan un campo magnético efectivo mayor que el campo aplicado y se opone en resonancia en un campo aplicado menor. [30]

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  obtenido en cloroformo deuterado (figura 5.2.4) se observan 4 tipos de hidrógenos diferentes, uno en el área de alifáticos y tres que se encuentran en la parte de aromáticos.

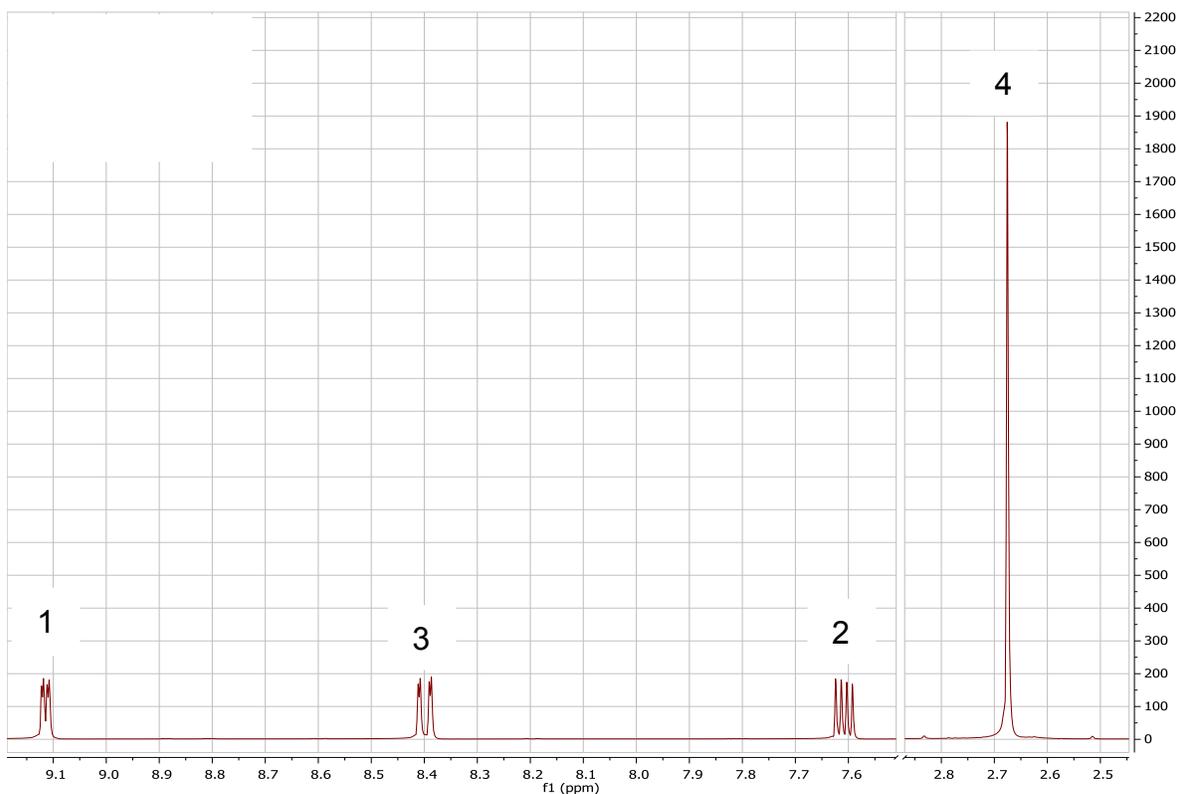


Figura 5.2.4. Espectro de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  de 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina.

En la tabla 5.2.1 se observa **el desplazamiento ( $\delta$ ) en ppm**, **el número de protones que corresponde ( $f$ )**, **la multiplicidad (s:singulete, d:doblete, t:triplete)** constante de acoplamiento ( $J$ ) en Hertz (Hz).

Tabla 5.2.1. Datos del espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

Hidrógeno	$\delta$ (ppm)	$\int$	multiplicidad	J(Hz)
1	2.68	3	s	-
2	7.61	1	dd	4.4, 4.4
3	8.40	1	dd	1.6, 1.6
4	9.11	1	dd	1.6, 1.6

Como se observa en la tabla 1, la señal en 2.68 ppm muestra un singulete, lo cual indica la presencia de un hidrógeno que no tiene hidrógenos vecinos, debido a que se encuentra a alto campo se puede decir que hay un metilo, la integral bajo la curva integra para 3 hidrógenos de metilo.

En 7.61 ppm, 8.40 ppm y 9.11 ppm se observan señales de dobles de dobles, hay presencia de tres espines nucleares, en la figura 5.2.5 se muestra la estructura de la molécula de 5,6-dm-fen con los diferentes hidrógenos que presenta, el hidrógeno 1 ve al hidrógeno 2 a un enlace de distancia, mientras que al hidrógeno 3 lo ve a dos enlaces de distancia. El hidrógeno 2 ve al hidrógeno 1 y 3 a un enlace de distancia, mientras que el hidrógeno 4 lo ve a dos enlaces de distancia. El hidrógeno 3 ve al hidrógeno 2 y 4 a un enlace de distancia, mientras que al hidrógeno 1 lo ve a dos enlaces de distancia. El hidrógeno 4 ve al hidrógeno 3 a un enlace de distancia, mientras que al hidrógeno 2 lo ve a dos enlaces de distancia.

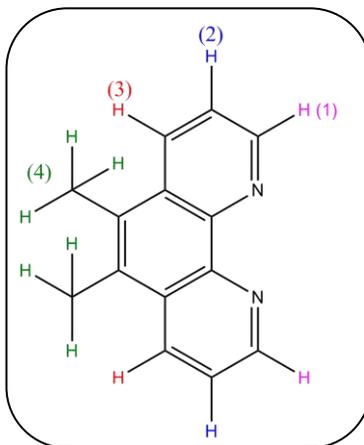


Figura 5.2.5. Estructura de la molécula de 5,6-dm-fen indicando los diferentes átomos de hidrógenos.

El hidrógeno que está en 9.11ppm es el más cercano al nitrógeno, átomo más electronegativo, es decir, desprotege al hidrógeno y es por eso que se observa a campo bajo.

Debido al crecimiento de las señales, se podría decir que el hidrógeno 1 y 3, se acoplan con el hidrógeno 2. Se podría especular que el hidrógeno 2 es el que se encuentra en 7.61ppm y el hidrógeno 3 en 8.40ppm.

### 5.2.3.1.2 RMN $^{13}\text{C}$

Los átomos de carbono de un anillo aromático se observan en el intervalo de 110 a 140 ppm en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ . [30]

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  obtenido en cloroformo deuterado (figura 5.2.6) se observan 7 tipos de carbonos, uno en al área de carbonos alifáticos y 6 carbonos aromáticos.

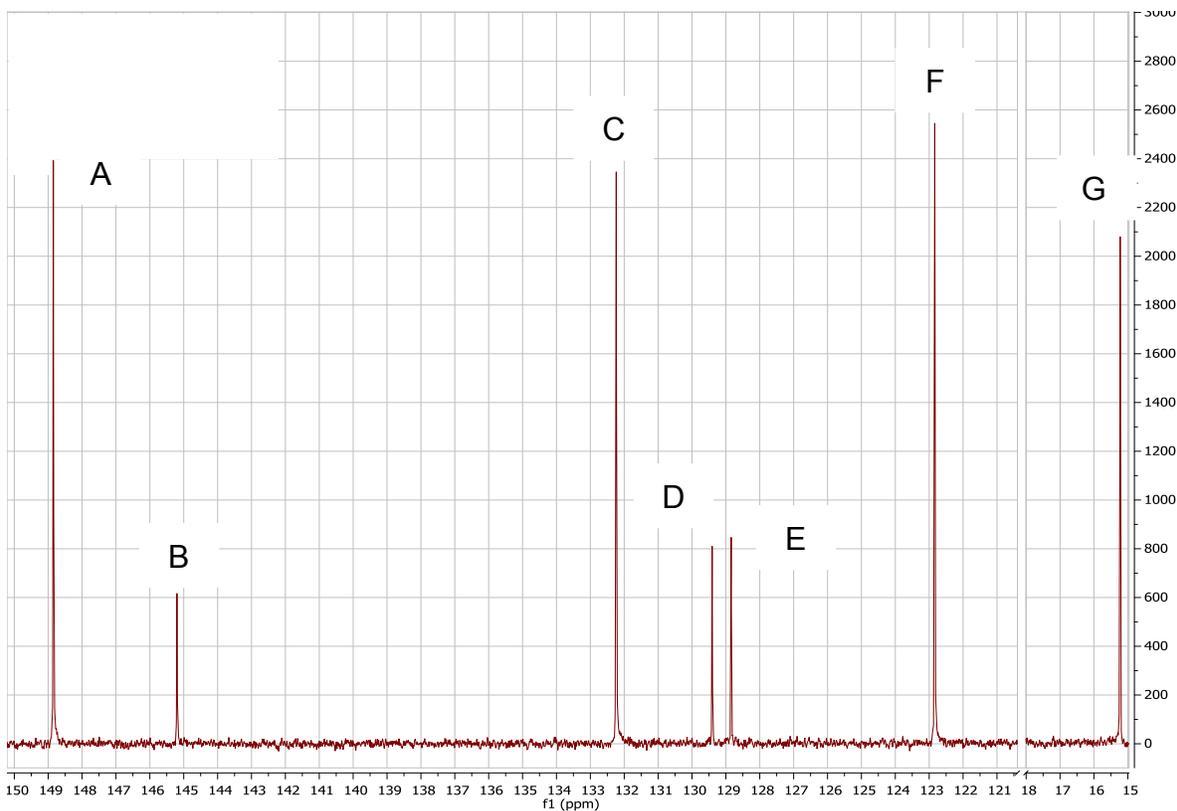


Figura 5.2.6. Espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  de 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina.

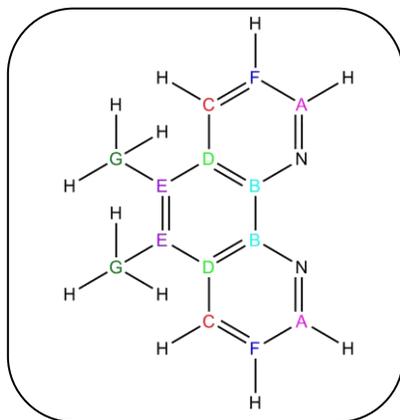


Figura 5.2.7. Estructura de la molécula de 5,6-dm-fen indicando los diferentes átomos de carbono.

El carbono que se encuentra en 148.85ppm es el correspondiente al carbono A, y puesto que está más cercano al nitrógeno, se encuentra a campo bajo en el espectro de RMN, es decir a mayor ppm. Al contrario del átomo del carbono G, en 15.23ppm, el cual se le asigna al C del metilo. Así mismo el carbono B, presenta menor ppm (145.20) debido a

que hay presencia de otros carbonos  $sp^2$ , los cuales protegen al núcleo, teniendo menor energía. El carbono E (128.84ppm) que contiene un grupo metilo, que son electroattractores, es por eso que se encuentra a mayor energía (menor ppm). En el caso del carbono F, el cual se encuentra en 122.84 ppm a menor energía debido a que hay existencia de nitrógeno que afecta la densidad, pero por otro lado también hay carbonos  $sp^2$  (carbonos C y D) que contrarrestan el efecto anterior. Para 129.40 ppm y 132.24 ppm ocurre algo similar, ambos núcleos se encuentran entre metilos (grupos electroattractores) y nitrógeno (grupo electrodonador), dependiendo del grupo al que estén más expuestos, se observará su desplazamiento como se muestra en la figura 5.2.7.

En RMN de dos dimensiones se realizó como experimento homonuclear COSY, en el cual se observará la correlación entre hidrógenos. Mientras que en el experimento heteronuclear se realizó HSQC, para poder observar la correlación entre hidrógeno y carbono.

### **5.2.3.2 Experimento en 2D**

#### **5.2.3.2.1 RMN COSY**

Para confirmar la correlación entre hidrógeno y hidrógeno se tiene el espectro de RMN-COSY (figura 5.2.8) obtenido en cloroformo deuterado. En la diagonal se encuentran los hidrógenos desplazados en 2.68 ppm, 7.61 ppm, 8.4 ppm y 9.1 ppm, el hidrógeno que está en 2.68 ppm no tiene correlación con otro tipo de hidrógeno, además no hay duda que este es un hidrógeno de metilo, para el hidrógeno en 7.61 ppm se ve la correlación con otros hidrógenos en 8.4 ppm y 9.11 ppm, mientras que para el hidrógeno en 8.4 ppm tiene correlación con el hidrógeno en 7.61 ppm, y por último se tiene el hidrógeno en 9.1 ppm correlacionado con el hidrógeno en 7.61 ppm. Observando la figura 5.2.5 y teniendo en cuenta que el hidrógeno en 2.68 ppm es del metilo, mientras que el de 9.11 que está a campo bajo debido a que el hidrógeno está

desprotegido debido a la presencia de un átomo con alta densidad electrónica, como lo es el nitrógeno, entonces se le asigna la señal al hidrógeno 1, se tiene que el hidrógeno 2, tiene correlación con 2 hidrógenos, por lo que se tiene el desplazamiento en 8.4 ppm y en 9.11 ppm, para el hidrógeno 3 se encuentra en 8.4 ppm el cual tiene correlación con el hidrógeno en desplazamiento 7.61 ppm.

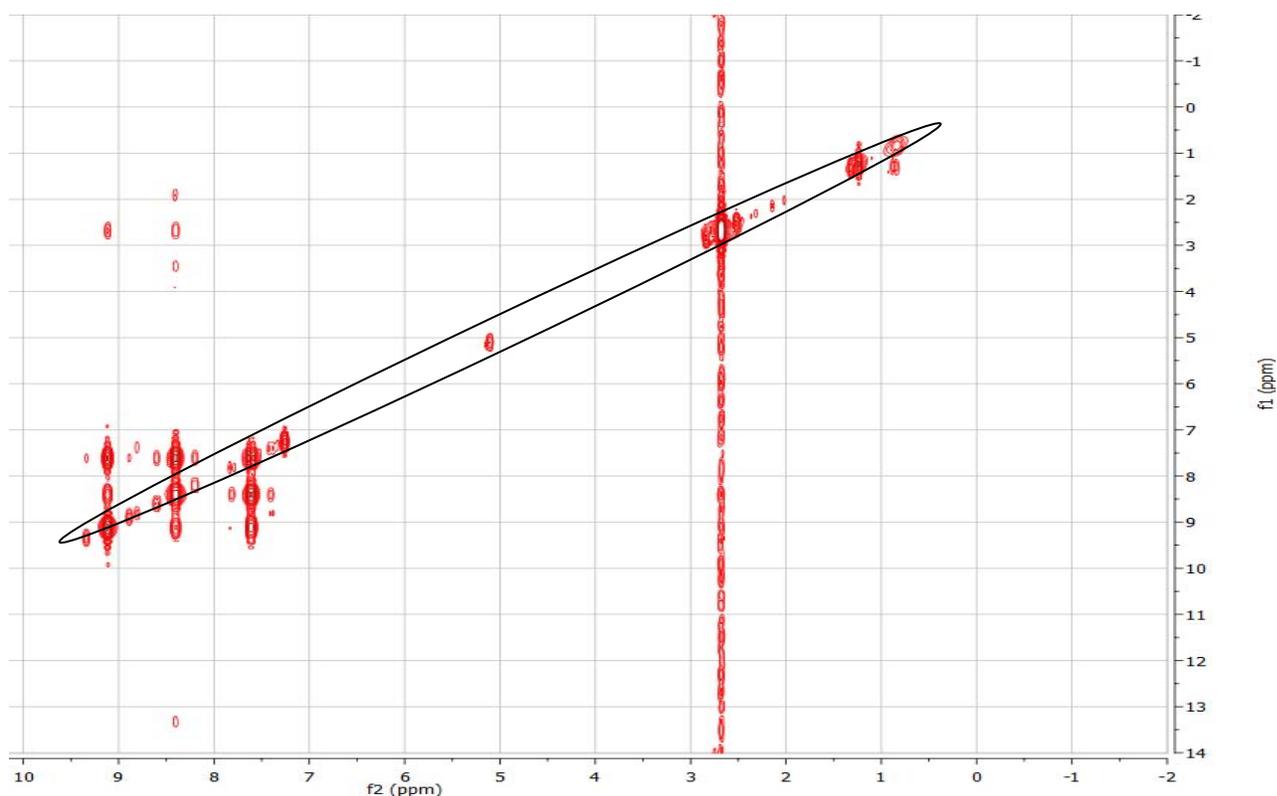


Figura 5.2.8. Espectro de resonancia magnética nuclear COSY de 5,6-dm-1,10-fen.

Por lo tanto no hay duda alguna de la asignación de los hidrógenos en la molécula de 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina

### 5.2.3.2.2 RMN HSQC

Para confirmar la correlación entre del hidrógeno con el carbono se tiene el espectro de RMN-HSQC (figura 5.2.9) obtenido en cloroformo deuterado.

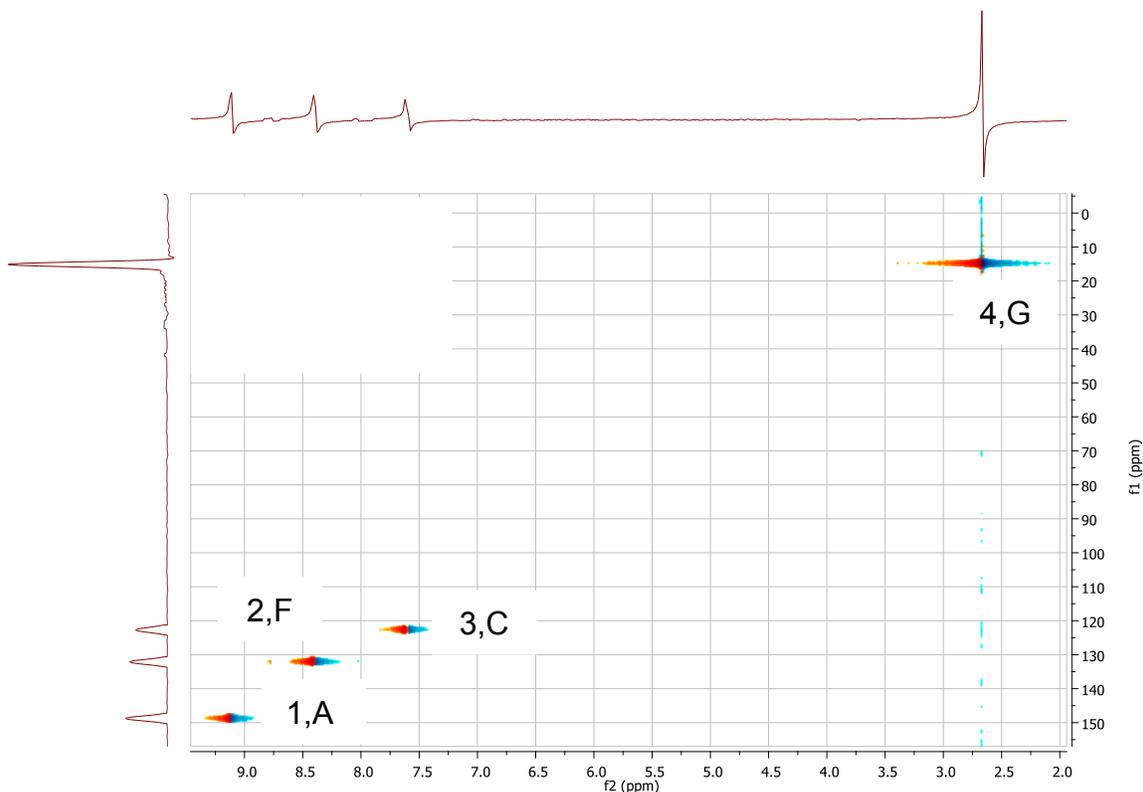


Figura 5.2.9. Espectro de resonancia magnética nuclear HSQC de 5,6-dm-1,10-fen.

En el espectro anterior se observa que hay una relación entre el carbono A y el hidrógeno 1 (9.11ppm, 149ppm), entre el carbono C y el hidrógeno 3 (8.40ppm, 132.24ppm), entre el carbono F y el hidrógeno 2 (7.61ppm, 122.84ppm) y el entre el carbono G y el hidrógeno 4 (2.68ppm, 15.23ppm). Como se observa en la figura 5.2.10.

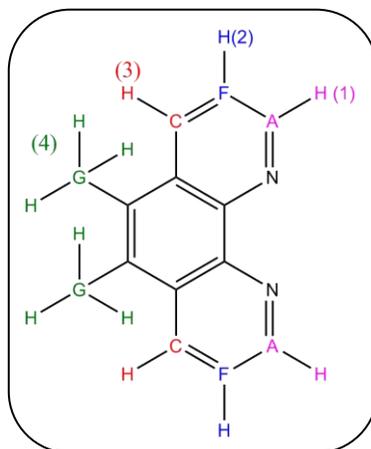


Figura 5.2.10. Correlación de carbono con hidrógeno de la estructura de la molécula de 5,6-dm-fen

### 5.3 Síntesis de compuestos de coordinación cobre (II).

Se sintetizaron 11 compuestos de coordinación, cuatro con fórmula general  $[\text{Cu}(5,6\text{-R-}1,10\text{-fen})(\text{N-N})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  donde N-N = en; 4,5-dmof y R= H y  $\text{CH}_3$ ; dos con fórmula general  $[\text{Cu}(5,6\text{-R-}1,10\text{-fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  donde R= H;  $\text{CH}_3$  y cinco con fórmula general  $[\text{Cu}(\text{Y-Y})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  donde Y-Y= fen; 5,6-dmfen; en; 4,5-dmof; acac.

Se obtuvieron sólidos de varias tonalidades de verde a azul.

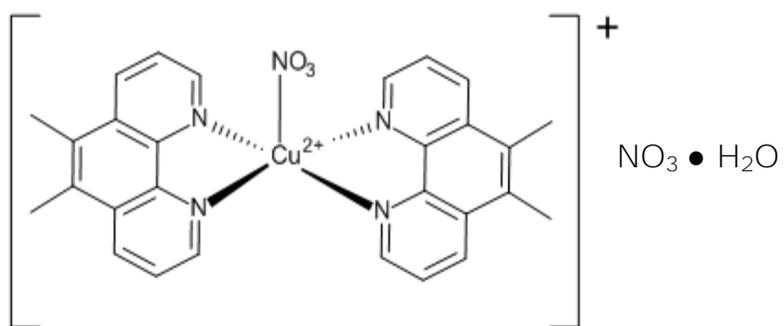
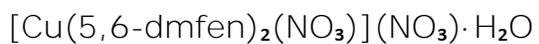


Figura 5.3.1. Estructura de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

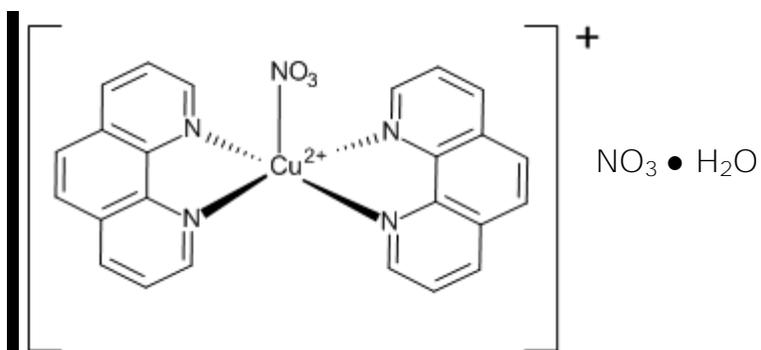


Figura 5.3.2. Estructura de  $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

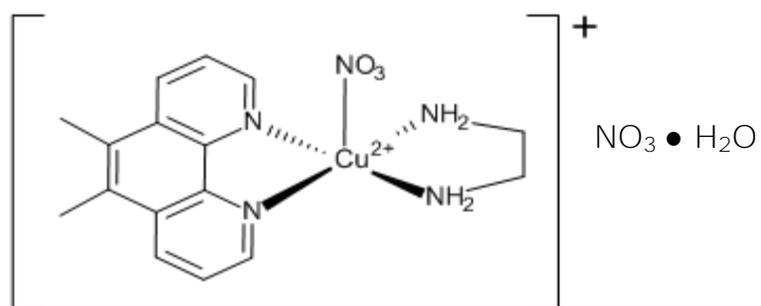


Figura 5.3.3. Estructura de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

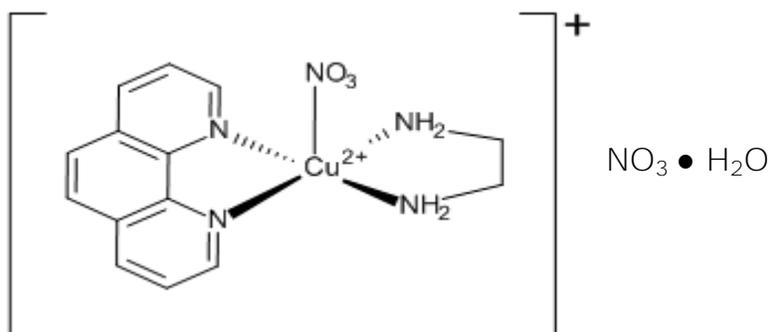


Figura 5.3.4. Estructura de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

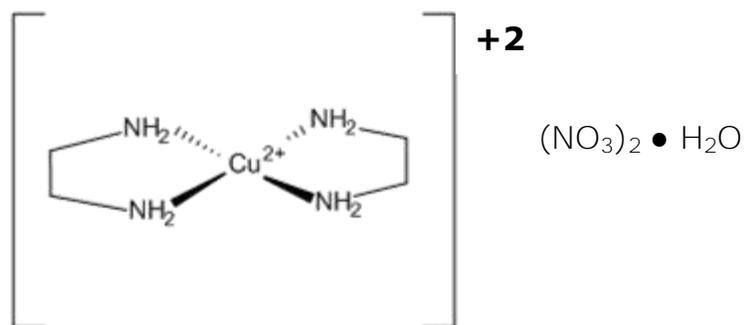


Figura 5.3.5. Estructura de  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

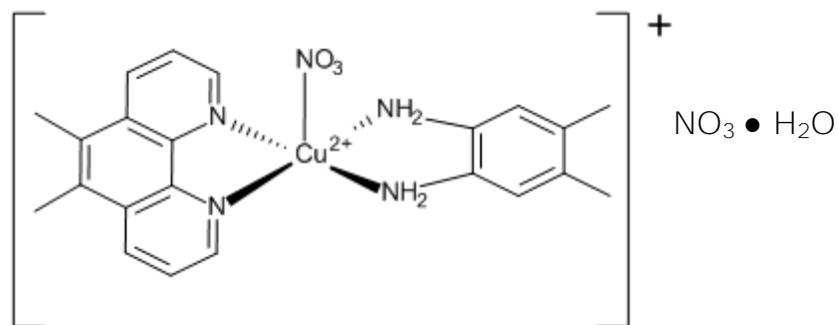
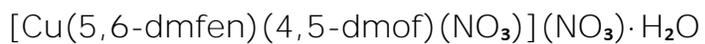


Figura 5.3.6. Estructura de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

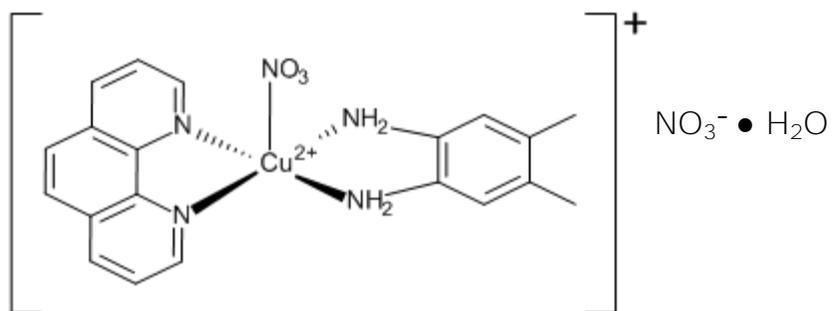
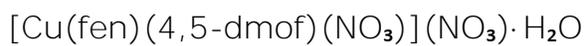


Figura 5.3.7. Estructura de  $[\text{Cu}(\text{fen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

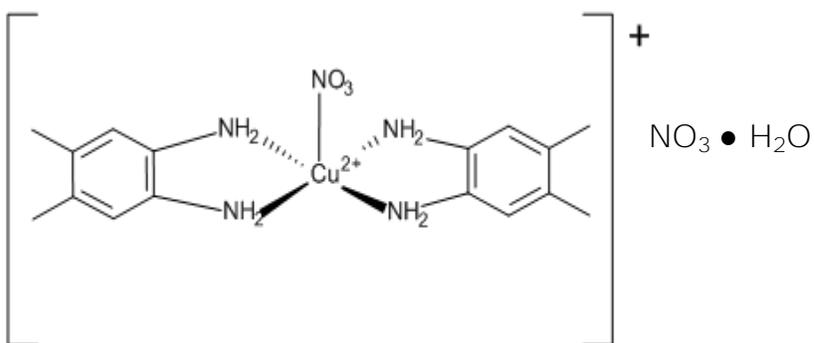
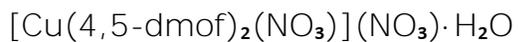


Figura 5.3.8. Estructura de  $[\text{Cu}(4,5\text{-dmof})_2\text{NO}_3](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

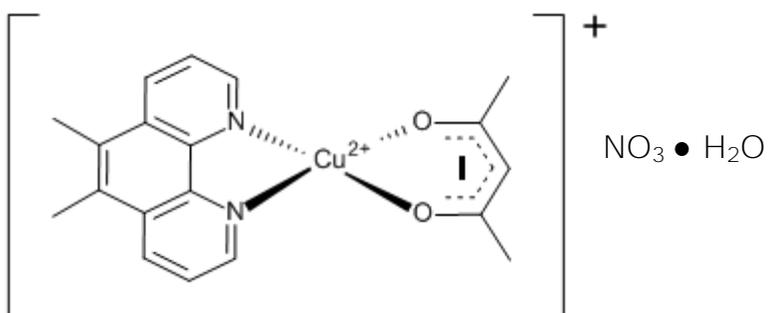


Figura 5.3.9. Estructura de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})]^- (\text{NO}_3^-)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

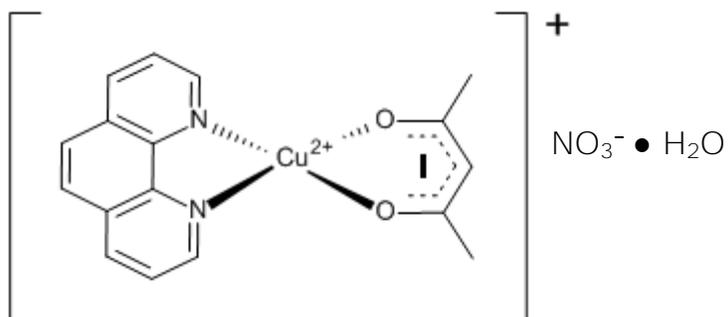
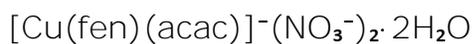


Figura 5.3.10. Estructura de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})]^{+}(\text{NO}_3^{-})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

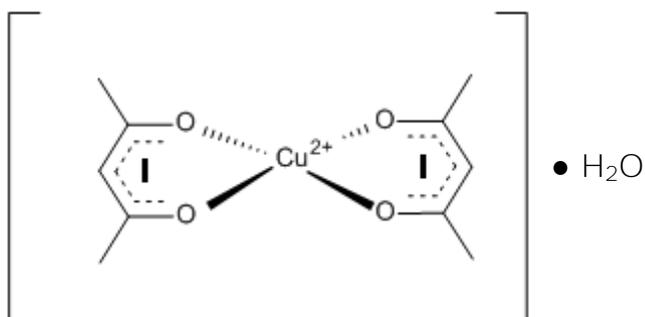


Figura 5.3.11. Estructura de  $[\text{Cu}(\text{acac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

## 5.4 Caracterización de los compuestos de coordinación de cobre (II).

### 5.4.1 Diferencia entre el ligante libre 5,6dm-fen y el ligante coordinado $[\text{Cu}(5,6\text{dm-fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La influencia de un metal coordinado, en este caso Cu (II) se podrá estudiar con las diferentes técnicas de caracterización para los compuestos de coordinación.

#### **5.4.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo.**

En la tabla 5.4.1 se muestra las bandas más significativas que señalan la existencia de los grupos funcionales del ligante 5,6-dmfen, además se observa una diferencia significativa en el desplazamiento de la frecuencia de vibración de las bandas, lo cual permite asegurar que el ligante 5,6-dmfen se encuentra coordinado al cobre. Debido a que se tiene un metal Cu(II) se esperaría que las frecuencias de vibración se desplazaran hacia menores energías por la ecuación  $E = h\nu$  donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia y la ecuación  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , donde  $\mu$  es la masa reducida y  $k$  la constante del resorte, como se muestra en las bandas de C-H tanto saturado como insaturado y por consiguiente también en las vibraciones fuera del plano. En el caso de las bandas de C=N y C=C, sucede todo lo contrario, estas vibraciones se ven desplazadas por el enlace de los ligantes al ión Cu(II) aumentando el valor de la frecuencia de vibración, es decir, que aumenta su carácter de doble enlace por la donación sigma del par libre del nitrógeno del ligante y la retrodonación  $\pi$  debida a los orbitales  $d$  del cobre (II) y por consecuencia la frecuencia aumentará, como se observa en la tabla 5.4.1 es mayor la diferencia de frecuencia de vibración del enlace C=C que del C=N.

Tabla 5.4.1. Bandas de vibración de ligante 5,6-dmfen y el compuesto de coordinación  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

asignación de	frecuencia de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )	frecuencia de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )
la banda	5,6-dmfen	$[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$
C-Hsat	2862, 2921	2863, 2917
C-Hins	3015, 3079	3008, 3070
C-H fuera del plano	819,736	815, 730
C=C	1507, 1477, 1420	1519, 1481, 1429
C=N	1600	1602
O-NO <sub>2</sub>	-	1384, 1344
O-H	-	3424

Como se observa en el anexo A1, espectro de IR para el compuesto  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  hay una banda dobleteada característica cerca de 1384 y 1344  $\text{cm}^{-1}$  que significa que hay un nitrato coordinado al cobre por medio del oxígeno; una banda ancha en 3424  $\text{cm}^{-1}$  debida a la vibración de O-H provocada por la presencia de agua.

Teniendo en cuenta la existencia de un nitrato dentro de la esfera de coordinación, se puede dar una propuesta estructural del compuesto de coordinación, como se aprecia en la figura 5.3.1

#### **5.4.2 Presencia de metilos en la posición 5,6 en la 1,10-fenantrolina. $[\text{Cu}(5,6\text{dm-fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ vs $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .**

### 5.4.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo.

En la tabla 5.4.2 se tiene las frecuencias de vibración de  $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ , observándose que no hay señal correspondiente a la banda C-H<sub>sat</sub> debido a la inexistencia de CH<sub>3</sub> tal como se muestra en el caso de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  que además debido a la presencia de metilos los cuales tienen efecto inductivo donador, lo cual provoca que se tenga más densidad electrónica en el ligante 5,6-dmfen haciendo que el enlace C=C tenga una frecuencia de vibración mayor que en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  debido a que será más fuerte el enlace C=C del  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Tabla 5.4.2. Bandas de vibración de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y el compuesto de coordinación  $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

asignación de la banda	frecuencia de vibración (cm <sup>-1</sup> ) $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	frecuencia de vibración (cm <sup>-1</sup> ) $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$
C-H sat	2863, 2917	-
C-H ins	3008, 3070	3050
C-H fuera del plano	815, 730	850, 721
C=C	1519, 1481, 1429	1517, 1427
C=N	1602	1606
O-NO <sub>2</sub>	1384, 1344	1384, 1352

### 5.4.2.2 Análisis elemental

En el análisis elemental se consideran dos moles de 5,6-dmfen y un mol de nitrato de cobre. Teniendo los resultados recopilados en la tabla 5.4.3 se realiza el ajuste en el programa Análisis Elemental y Espectro de Masas Nominales Versión 1.0.

Tabla 5.4.3. Análisis elemental de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y el compuesto de coordinación  $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

COMPUESTO	Análisis Elemental		$\Delta$
	Teó. %	Exp. %	
$[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	C: 62.04	61.02	1.02
	H: 4.46	4.29	0.17
	N: 12.91	13.47	0.56
$[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	C: 50.93	51.3	0.37
	H: 3.2	2.82	0.38
	N: 14.84	14.86	0.02

Ajustando con una molécula de agua, se tienen valores teóricos de C: 62.04% H: 4.46 y N: 12.91%, mientras que experimentalmente se obtiene C: 61.02%, H: 4.29% y N: 13.465%, teniendo una diferencia entre ambos valores menor a 0.5% por lo tanto se tiene una molécula de agua en el compuesto.

Como se observa en los valores teóricos y experimentales para  $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  también se tiene una molécula de agua. Cuando se tienen los metilos en la posición 5,6 de la fenantrolina, el porcentaje de carbono aumenta, al igual que el de los hidrógenos, mientras que el porcentaje del nitrógeno disminuye.

### 5.4.2.3 Conductividad

Se realizaron las mediciones de conductividad en metanol. Puesto que los compuestos de coordinación están constituidos por un átomo central rodeado de ligantes que pueden tener o no carga, resulta entonces un compuesto neutro o iónico.

La 5,6-dmf es una molécula neutra, teniendo en cuenta que se partió de una disolución de nitrato de cobre, entonces hay nitrato  $(\text{NO}_3)^-$  y cobre  $2+$ .

Como se observa en la tabla 5.4.4 los compuestos de coordinación  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  son sustancias que en disolución se disocian en iones, los electrolitos 1:1, conducen la corriente eléctrica. La magnitud de esta capacidad de conducir la corriente depende de la concentración de iones en disolución, de su carga y tamaño, de la temperatura, así como de la constante dieléctrica del disolvente. Es por eso que la determinación de la conductividad de una disolución de un compuesto de coordinación, resulta útil para la caracterización del compuesto, ya que se puede así conocer el tipo de electrólito.

Tabla 5.4.4. Conductividad teórica [32]

Disolvente	Constante dieléctrica	Tipo de electrolito			
		1:1	1:2	1:3	1:4
Agua	78.4	118-131	235-273	408-435	~560
Acetonitrilo	36.2	120-160	220-300	340-420	
Metanol	32.6	80-115	160-220		
Etanol	24.3	35-45	70-90		

En la tabla 5.4.4 se muestra el intervalo de conductividad molar en metanol de un electrolito tipo 1:1 y 1:2, en la tabla 5.4.5 se observa que la conductividad molar de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  es de **102 $\mu\text{S}$**  mientras que de  $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  es de **180 $\mu\text{S}$**  teniendo así un electrolito 1:2, por lo que en disolución se tienen dos nitratos fuera de la esfera de coordinación, en el espectro de FT-IR se observa la banda dobleteada característica de un nitrato coordinado al cobre, mientras que el otro se encuentra fuera de la esfera de coordinación, pero cabe señalar que el espectro de FT-IR es obtenido en estado sólido, mientras que la conductividad es en disolución, teniendo así que el nitrato se disocia y se tiene dos nitratos fuera de la esfera de coordinación.

Tabla 5.4.5. Análisis elemental de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y el compuesto de coordinación  $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

COMPUESTO	<sup>b</sup> $\Lambda\text{M}$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )
$[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	102
$[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	180

<sup>b</sup>Metanol

#### 5.4.2.4 Momento Magnético efectivo a partir de la susceptibilidad magnética.

Puesto que se utilizó como reactivo inicial  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  se espera tener Cu (II) en ambos compuestos de coordinación, como se observa en la tabla 5.4.6 las propiedades magnéticas del cobre (II) tienen un valor entre 1.7-2.20 MB.

Tabla 5.4.6. Propiedades magnéticas del Cu<sup>2+</sup> [32]

Metal Central	Número de electrones d	Complejos de espín alto		
		Número de Electrones Desapareados	$\mu(\text{exp})$ MB	$\mu(\text{cal})$ MB
Cu <sup>2+</sup>	9	1	1.7-2.20	1.73

Realizando la medición de susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) para los compuestos de coordinación se obtuvieron valores de momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ) de 1.7 MB y 1.8 MB como se muestra en la tabla 5.4.7 corroborando que se tiene 9 electrones *d* con un electrón desapareado característico de Cu<sup>2+</sup>, puesto que las susceptibilidades son positivas, se tienen compuestos paramagnéticos.

$$\mu_{\text{eff}} = (3RT\chi_M / N^2)^{1/2} = 2.84(\chi_M T)^{1/2}$$

Tabla 5.4.7. Momento magnético de [Cu(5,6-dmfen)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O y el compuesto de coordinación [Cu(fen)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O.

COMPUESTO	$\mu_{\text{eff}}$ (MB)
[Cu(5,6-dmfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	1.7
[Cu(fen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	1.8

En el caso del compuesto [Cu(5,6-dmfen)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O se tiene un valor menor en susceptibilidad magnética que en [Cu(fen)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O teniendo en cuenta que cuando se coloca cualquier sustancia en un campo magnético externo se produce una circulación inducida de electrones, que da lugar a un momento magnético que se alinea al campo aplicado, por lo que entre mayor es la

atracción entre el campo y los electrones desapareados del compuesto la susceptibilidad es mayor.

#### 5.4.2.5 Espectroscopía de UV/Vis

Las mediciones para la espectroscopía de UV/Vis se realizaron en metanol, iniciando de una concentración de 5 mM para posteriormente realizar diluciones y así tener el coeficiente de extinción molar de cada compuesto de coordinación. En el espectro de UV/vis en metanol de [Cu(5,6-dmfen)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O Anexo 2 (figura 1) como se muestra en la tabla 5.4.8 se tiene un máximo en 680nm.

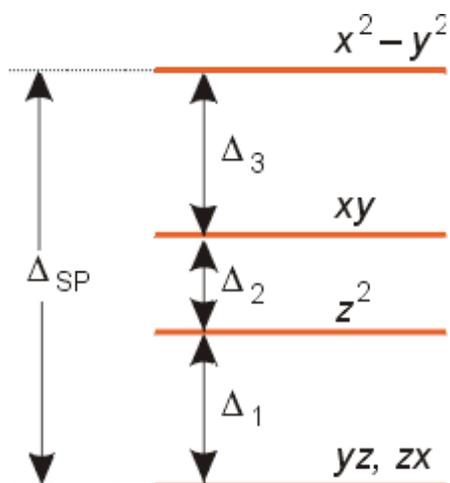
Tabla 5.4.8. Espectroscopía de UV/Vis para [Cu(5,6-dmfen)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O y el compuesto de coordinación [Cu(fen)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O.

COMPUESTO	$\epsilon\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
[Cu(5,6-dmfen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	680	38
[Cu(fen) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	714	71

*Metanol*

Es decir, [Cu(5,6-dmfen)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O absorbe en naranja y es por eso que el sólido se ve de color verde (ya que cuando se absorbe un fotón de luz visible se ve en realidad su color complementario), a las transiciones en esta región se deben a las transiciones **d-d**.

Esquema de diagrama de Campo Cristalino.



Como se menciona anteriormente se tiene un  $\text{Cu}^{2+}$  por lo que hay tres posibles transiciones que hacen que se sumen las bandas de transición teniendo como resultado una sola banda ancha. Además se tiene un coeficiente de extinción molar con valor de  $38 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , congruente teniendo en cuenta que se tiene transiciones prohibidas según las reglas de Laporte. Mientras que para  $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  se tiene un máximo en  $714 \text{ nm}$  y un coeficiente en  $71 \text{ m}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

El valor de longitud máxima de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  es mayor que en el caso de  $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Sabiendo que  $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$  y que  $\Delta E = 10Dq$ , se puede decir que en el caso del compuesto  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  necesita más energía para que un electrón de la capa  $d$  se excite y brinque a un orbital de más energía. Una vez más se corrobora que los metilos presentan efecto inductivo.

La 1,10-fen y por consecuente la 5,6-dmfen son ligantes los cuales **tienen orbitales  $n$  vacantes, aceptan la densidad electrónica de los orbitales metálicos llenos para formar un tipo de enlace  $n$  que complementa a los enlaces  $\sigma$  provenientes de la donación de los pares no compartidos**, de este modo se puede desplazar la alta densidad de electrones en el átomo metálico, por lo tanto ambos ligantes aceptan la densidad electrónica **dentro de los orbitales  $n$ , pero debido a que la 5,6-dmfen tiene dos grupos metilos los cuales tienen efecto inductivo sobre**

la molécula, la 5,6-dmfen tiene mayor carácter  $\sigma$  por lo que donará mayor densidad electrónica al Cobre mediante su orbital  $\sigma$ , también se tiene una mayor retrodonación por lo que aceptará una mayor densidad electrónica de los orbitales  $t_{2g}$  del cobre a sus orbitales  $\pi^*$ . Por consiguiente al tener mejor retrodonación, los orbitales  $t_{2g}$  del cobre se estabilizan y su energía es menor, lo cual concuerda con su menor longitud de onda en el espectro de UV-Vis.

### **5.4.3 Compuestos mixtos de cobre del tipo [Cu(5,6-R-fen)(en)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O donde R = H; CH<sub>3</sub>**

#### **5.4.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo.**

En la tabla 5.4.9 se muestra las bandas más características de los compuestos [Cu(5,6-dmfen)(en)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O, [Cu(fen)(en)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O y [Cu(en)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O donde se observa la coordinación con el nitrato al cobre (II) mientras que en [Cu(en)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O en el anexo 2 (figura 5) se ve una banda fina en 1384cm<sup>-1</sup> que indica que no hay coordinación del nitrato con el cobre (II). Teniendo en cuenta que en el bis quelato de etilendiamina, [Cu(en)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, se observan las bandas de la etilendiamina coordinada al cobre, al igual como se ve en el anexo 2 (figura 1, [Cu(5,6-dmfen)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) asegurando tener bandas tanto de etilendiamina como de 5,6-dmfen coordinadas al cobre, en el mixto de cobre [Cu(5,6-dmfen)(en)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O.

Tabla 5.4.9. Bandas de vibración de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

asignación de la banda	frecuencia de vibración (cm <sup>-1</sup> ) [Cu(5,6-dmfen)(en)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	frecuencia de vibración (cm <sup>-1</sup> ) [Cu(fen)(en)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	frecuencia de vibración (cm <sup>-1</sup> ) [Cu(en) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
C-H sat	2854, 2924	2941	2964
C-H ins	3008, 3074	3104	-
C-H fuera del plano	814, 727	824, 723	-
C=C	1527, 1481, 1435	1521	-
C-N	1604	1587	1583
O-NO <sub>2</sub>	1384, 1352	1384, 1432	1384
N-H <sub>2</sub>	1587, 1039	1587, 1056	3309, 3216, 1043

### 5.4.3.2 Análisis elemental

Como se observa en la tabla 5.4.10 los valores experimentales se ajustan con los valores teóricos para tener en el compuesto de coordinación mixto una molécula de agua, al igual que en el bisquelato de etilendiamina  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tabla 5.4.10. Análisis elemental de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

COMPUESTO	Análisis Elemental		Δ
	Teó. %	Exp. %	
[Cu(5,6-dmfen)(en)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	C: 42.15	42.512	0.362
	H: 4.42	3.813	0.607
	N: 18.43	18.72	0.29
[Cu(fen)(en)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	C: 37.71	37.46	0.25
	H: 4.6	3.98	0.62
	N: 18.84	18.56	0.28
[Cu(en) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	C: 15.61	15.9	0.29
	H: 5.24	5.105	0.135
	N: 27.3	27.305	0.005

### 5.4.3.3 Conductividad

Teniendo en cuenta la tabla 5.4.4 los valores de conductividad de los compuestos  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  son electrolitos del tipo 1:1, mientras que  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  es electrolito del tipo 1:2, lo cual se confirma con el FT-IR (Anexo 1, figura 5) al no tener presente la banda dobleteada alrededor de  $1384\text{ cm}^{-1}$ . Se observa que la aunque ambos quelatos mixtos de cobre son electrolitos del tipo 1:1, los valores de **conductividad tienen una diferencia de  $30\mu\text{S}$  y al ser la conductividad menor en el  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  se puede decir que la interacción del nitrato con el cobre es débil.**

Tabla 5.4.11. Conductividad de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

COMPUESTO	$\kappa^b/\text{M}$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )
$[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	80
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	110
$[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	247

<sup>b</sup>Metanol

### 5.4.3.4 Momento Magnético efectivo a partir de la susceptibilidad magnética

Como se observa en la tabla 5.4.12 los valores de momento magnético efectivo de los compuestos  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  están en el límite de un electrón desapareado del cobre (II) mientras  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  tiene valor de

1.6 MB, el valor de susceptibilidad del bis quelato se encuentra debajo del intervalo para un electrón del cobre (II), esta disminución podría atribuirse a que en el empaquetamiento cristalino los cobres están pseudo acoplados, disminuyendo así el valor de la susceptibilidad magnética y por tanto el del momento magnético.

Tabla 5.4.12. Momento magnético efectivo de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

COMPUESTO	$M_{\text{eff}}$ (MB)
$[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.7
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.7
$[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.6

#### 5.4.3.5 **Espectroscopía de UV/Vis**

En la tabla 5.4.13 se muestra un máximo en absorbancia característico de Cu (II) de una transición d-d y un coeficiente de absortividad molar de una transición prohibida, puesto que tiene un valor bajo, mientras que en el caso de  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se tiene un alto coeficiente de absortividad molar

Tabla 5.4.13. Espectroscopía de UV/Vis de [Cu(5,6-dmfen)(en)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O, [Cu(fen)(en)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O y [Cu(en)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O.

COMPUESTO	°λ <sub>max</sub> (nm)	ε (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
[Cu(5,6-dmfen)(en)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	580	40
[Cu(fen)(en)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	584	36
[Cu(en) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	548	116

°Metanol

Como se observa en la tabla anterior, cuando se tiene solamente la etilendiamina la longitud de onda es menor y el coeficiente de absortividad molar es grande, teniendo en cuenta la regla de Laporte, se tiene una ε grande, pero como en el compuesto se tiene una amina primaria, la cual solo tiene orbitales σ, hace que la transición sea más permitida.

#### 5.4.4 Compuestos mixtos de cobre del tipo [Cu(5,6-R-fen)(4,5-dmof)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O donde R = H; CH<sub>3</sub>

##### 5.4.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo

Como se observa en la tabla 5.4.14 se muestra en los quelatos mixtos de cobre [Cu(5,6-dmfen)(4,5-dmof)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O y [Cu(fen)(4,5-dmof)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O la presencia de las bandas de los grupos funcionales de los ligantes, 5,6-dmfen, fen y 4,5-dmof. Al igual que para el bisquelato [Cu(4,5-dmof)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O con sus bandas características de 4,5-dmof coordinado. En los tres compuestos de coordinación se observa en el anexo 1 figura (6, 7 y 8) una banda dobleteada característica de un nitrato coordinado al cobre.

Tabla 5.4.14. Bandas de vibración de [Cu(5,6-dmfen)(4,5-dmof)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O, [Cu(fen)(4,5-dmof)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O y [Cu(4,5-dmof)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O.

asignación de la banda	frecuencia de vibración (cm <sup>-1</sup> ) [Cu(5,6-dmfen)(4,5-dmof)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	frecuencia de vibración (cm <sup>-1</sup> ) [Cu(fen)(4,5-dmof)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	frecuencia de vibración (cm <sup>-1</sup> ) [Cu(4,5-dmof) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O
C-Hsat	2926, 2850	2850, 2926	2924
C-Hins	3081	3163, 3062	3226, 3180
C-H fuera del plano	808, 727	827, 723	874
C=C	1506, 1432	1508, 1434	1619
C=N	1602	1591	1585
O-NO <sub>2</sub>	1384, 1359	1384, 1359	1384, 1350
N-H <sub>2</sub>	1120	1589, 1032	3465, 1086

#### 5.4.4.2 Análisis elemental

Como se muestra en la tabla 5.4.15 se tiene cálculos experimentales que se ajustan teniendo una molécula de agua en el compuesto de coordinación.

Tabla 5.4.15. Análisis elemental de [Cu(5,6-dmfen)(4,5-dmof)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O, [Cu(fen)(4,5-dmof)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O y [Cu(4,5-dmof)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O.

COMPUESTO	Análisis Elemental	
	Teó. %	Exp. %
[Cu(5,6-dmfen)(4,5-dmof)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	C: 49.6	49.28
	H: 4.54	4.625
	N: 15.79	15.475
[Cu(fen)(4,5-dmof)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	C: 47.66	46.02
	H: 4.0	4.24
	N: 16.67	16.1
[Cu(4,5-dmof) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	C: 40.92	40.445
	H: 5.48	5.31
	N: 17.58	17.505

### 5.4.4.3 Conductividad

Como se observa en la tabla 5.4.16 la conductividad de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{fen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  se tiene electrolito del tipo 1:1. Mientras que en el caso del bis quelato  $[\text{Cu}(4,5\text{-dmof})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  se tiene un valor cercano para el electrolito del tipo 1:2, se dice cercano puesto que el intervalo para un electrolito del tipo 1:2 en metanol como se muestra en la tabla 5.4.4 es de 160-220  $\mu\text{S}$ . Por lo que se puede decir que un nitrato en disolución se encuentre en equilibrio inestable disociándose con el cobre (II). Puesto que además en estado sólido como se muestra en el IR, se tiene un nitrato coordinado al cobre (II).

Tabla 5.4.16. Conductividad de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{fen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(4,5\text{-dmof})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

COMPUESTO	$\kappa^b \Lambda \text{M}$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )
$[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	85
$[\text{Cu}(\text{fen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	83
$[\text{Cu}(4,5\text{-dmof})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	157

<sup>b</sup>Metanol

### 5.4.4.4 Momento magnético efectivo a través de la determinación de la Susceptibilidad magnética

En la tabla 5.4.17 se muestran los valores obtenidos para los quelatos mixtos  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{fen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

dmof)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O, hay presencia de cobre (II), mientras que para [Cu(4,5-dmof)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O el valor es mucho menor, teniendo en cuenta que la 4,5-dmof tiene presencia de metilos los cuales tienen efecto inductivo donador el cual hace que se encuentre una mayor densidad electrónica en el anillo y el electrón *d* del cobre se sienta más atraído hacia el ligante y esto hace que la atracción entre el campo y el electrón desapareado sea menor el valor de susceptibilidad.

Tabla 5.4.17. Momento magnético efectivo de [Cu(5,6-dmfen)(4,5-dmof)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O, [Cu(fen)(4,5-dmof)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O y [Cu(4,5-dmof)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O.

COMPUESTO	μ <sub>eff</sub> (MB)
[Cu(5,6-dmfen)(4,5-dmof)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	2
[Cu(fen)(4,5-dmof)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	1.7
[Cu(4,5-dmof) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	1.2

#### 5.4.4.5 Espectroscopía de UV/Vis

En el espectro de UV/Vis Anexo 2 (figura 6) para [Cu(5,6-dmfen)(4,5-dmof)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O se observa dos máximos de absorción, uno en 460 nm que se atribuye a una transferencia de carga metal-ligante y otro en 592 nm característico de transición *d-d*, de un cobre +2, tiene un coeficiente de extinción molar con valor de 69 cm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>, 592 cm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>, esto es congruente teniendo en cuenta que se tienen transiciones prohibidas según las reglas de Laporte, puesto que se tiene una transición prohibida d-d y una permitida debido a la transferencia de carga del cobre a la 4,5-dm-1,10-fen. Así mismo para el compuesto

mixto  $[\text{Cu}(\text{fen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ , y el bis quelato  $[\text{Cu}(4,5\text{-dmof})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  se observan dos máximos. Pero en el caso de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  la banda de TCML tiene menor absorbancia que en el caso de  $[\text{Cu}(\text{fen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y se puede decir que es debido a los metilos de la 5,6-dmfen, los cuales ejercen un efecto inductivo donador, ligante tiene un efecto donador sigma aceptor  $\pi$ .

Tabla 5.4.18. Espectroscopía de UV/Vis de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{fen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(4,5\text{-dmof})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

COMPUESTO	$\epsilon\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	460, 592	69, 109
$[\text{Cu}(\text{fen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	426, 584	167, 90
$[\text{Cu}(4,5\text{-dmof})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	468, 658	807, 405

$\epsilon$ Metanol

#### 5.4.5 Compuestos mixtos de cobre del tipo $[\text{Cu}(5,6\text{-R-fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ donde $\text{R} = \text{H}; \text{CH}_3$

##### 5.4.5.1 Espectroscopía de Infrarrojo

Se observan las bandas de los grupos funcionales de los ligantes correspondientes, en el caso de los quelatos mixtos  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  se observa una banda muy fina en 1384, puesto que no hay presencia de nitrato

coordinado al cobre (II) y en el caso del bisquelato  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  no hay existencia de la banda del nitrato.

Tabla 5.4.19. Bandas de vibración de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$

asignación de la banda	frecuencia de vibración (cm <sup>-1</sup> ) [Cu(5,6-dmfen)(acac)(NO <sub>3</sub> )]	frecuencia de vibración (cm <sup>-1</sup> ) [Cu(fen)(acac)(NO <sub>3</sub> )]	frecuencia de vibración (cm <sup>-1</sup> ) [Cu(acac) <sub>2</sub> ]
C-Hsat	2919	2854, 2924	2919
C-Hins	3050	3076	-
C-H fuera del plano	865, 725	856, 723	-
C-C	1520	1515	1529
C-N	1608	1608	-
O-NO <sub>2</sub>	1384	1384	-
C-O	1585	1585	1577

#### 5.4.5.2 Análisis elemental

Se tienen cálculos ajustables para tener en los compuestos de coordinación  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  una molécula de agua, mientras que en el bisquelato  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  no hay presencia de agua, a pesar que el FT-IR anexo 1 (figura 11) muestra una banda característica de O-H, se podría decir que cuando se obtuvo el espectro de FT-IR el compuesto estaba húmedo

Tabla 5.4.20. Análisis elemental de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$

COMPUESTO	Análisis Elemental		$\Delta$
	Teó. %	Exp. %	
$[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	C: 48.145	48.76	0.615
	H: 4.8	4.73	0.07
	N: 9.174	8.97	0.204
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	C: 46.035	48.39	2.355
	H: 3.760	3.82	0.06
	N: 10.110	9.96	0.15
$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$	C: 45.88	46.25	0.37
	H: 5.39	5.575	0.185

### 5.4.5.3 Conductividad

En la tabla 5.4.21 se muestran los valores de conductividad de los compuestos de coordinación teniendo como resultado bajos valores de conductividad en los tres casos. Pero no tan alejados del intervalo de un electrolito del tipo 1:1. Además se debe tomar en cuenta que en disolución los nitratos pueden estar des-coordinando, es por eso que el valor de conductividad puede estar por debajo del intervalo de la conductividad. Pero en el caso del bisquelato  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  de los tres valores es el más alto y teniendo en cuenta que es un electrolito neutro.

Tabla 5.4.21. Conductividad de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$

COMPUESTO	${}^b\Lambda_M$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )
$[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	57
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	56
$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$	77

<sup>b</sup>Metanol

#### 5.4.5.4 Momento magnético efectivo a través de la determinación de la susceptibilidad magnética

Como se muestra en la tabla 5.4.22 los valores de susceptibilidad son más bajo que lo esperado para un cobre (II). Como en todos los compuestos donde se encuentra presente el ligante 5,6-dmfen, se tiene una susceptibilidad baja.

Tabla 5.4.22. Momento magnético efectivo de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$

COMPUESTO	$\mu_{\text{eff}}$ (MB)
$[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	1.1
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	1.8
$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$	1.6

### 5.4.5.5 Espectroscopía de UV/Vis

Valores esperados para cobre (II) como se muestra en la tabla 5.4.23 con su respectivo coeficiente de extinción molar.

Tabla 5.4.23. Espectroscopía de UV/Vis de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ .

COMPUESTO	$^{\circ}\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	610	60
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	612	61
$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$	610	46

$^{\circ}$ Metanol

## 5.5 Comportamiento de los ligantes.

Debido a que se tiene en todos los compuestos de coordinación al metal Cobre como centro metálico, se analizará el papel que desarrolla cada ligante.

Pearson dice que el Cu(II) es un ácido de naturaleza intermedia y el grupo de las fenantrolinas se consideran bases de carácter intermedio. Sin embargo, si entre el Cu(II) y estas fenantrolinas se forman enlaces  $\pi$ , con retrodonación de densidad electrónica del ión metálico hacia el ligante, la ocupación electrónica de los orbitales d del metal disminuye, causando un incremento en la dureza del ácido. Por lo tanto la 5,6-dm-fen es un ácido de mayor dureza que la 1,10-fen.

En comparación de las fenantrolinas con el acetilacetato, este ligante donador de oxígenos será más favorecida su coordinación.

Cuando  $10D_q$  es grande se dice que es de campo alto, mientras que si se tiene un  $10D_q$  pequeño, se le llama campo bajo. A menor longitud de onda, el  $10D_q$  va aumentando, y como a mayor  $10D_q$  **equivale a  $\Delta E$** , entonces se necesita más energía para que un electrón ***d*** brinque de un orbital a otro. Esta variación de energía corresponde al aumento de energía que resulta de la repulsión entre los electrones de un ión metálico y los electrones de los grupos ligantes.

Ordenando los ligantes conforme disminuye su longitud de onda, se tiene un aumento de  $10D_q$  y por lo tanto se dice que el ligante fen es de campo bajo por lo que hay menor repulsión, mientras que etilendiamina es un ligante de campo fuerte, puesto que hay mayor repulsión y además se observa, que el ligante etilendiamina es una amina alifática que no tiene densidad electrónica que pueda contraer los electrones como en el caso del ligante fen, el cual tiene una densidad electrónica abundante distribuida en los anillos aromáticos, lo cual hace que no se repelen demasiado con el electrón del orbital ***d***. Las moléculas como fen, producen los campos intensos, puesto que son capaces de formar **enlaces  $\pi$  que pueden aumentar marcadamente** la magnitud de la separación por acción del campo cristalino.

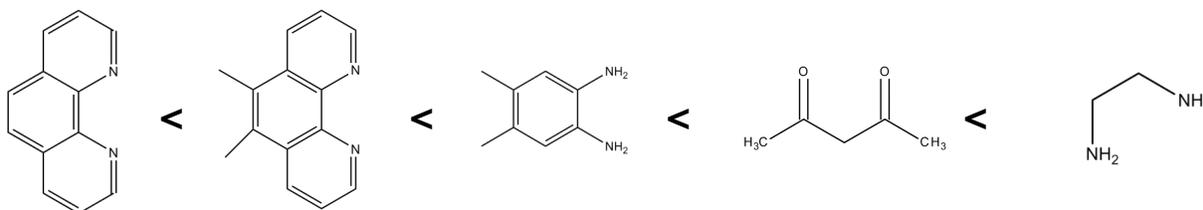
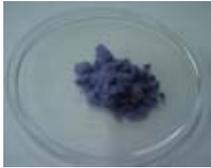
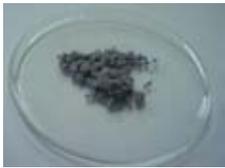
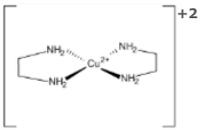
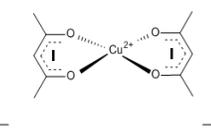
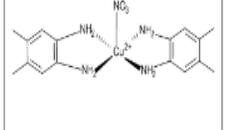
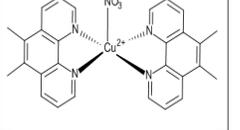
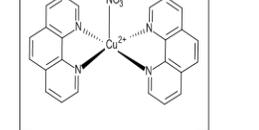


Tabla 5.4.24 Relación de la longitud de onda con el color del compuesto de coordinación.

<b>Radiación absorbida</b>	Amarillo limón	<b>Naranja</b>	Naranja-Rojo	<b>Rojo</b>	Púrpura
<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	548	<b>610</b>	658	<b>680</b>	714
<b>Color del compuesto</b>	Violeta	<b>Azul</b>	Azul-azul verdoso	<b>Azul verdoso</b>	Verde
<b>Ligante</b>	en	<b>Acac</b>	4,5-dm-fen	<b>5,6-dm-fen</b>	fen
<b>Fotografía del compuesto de coordinación</b>					
<b>Estructura del compuesto de coordinación</b>					

Con respecto a la tabla 5.4.24 se observa la relación que existe entre la longitud de onda que se obtuvo y el color del compuesto sintetizado, y concuerda con los datos teóricos, con relación al círculo monocromático. [33].

En la figura 5.3.1 se tiene una geometría de base cuadrada para  $[Cu(5,6\text{-dmfen})_2(NO_3)]^+$ , teniendo en la base cuatro nitrógenos de la 5,6-dmfen y en la posición apical un nitrato. Además hay presencia de

una molécula de agua en el compuesto, ésta molécula se puede encontrar en la esfera de coordinación, teniendo así una geometría octaédrica.

### **5.6 Difracción de rayos X de [Cu(fen)(en)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)•H<sub>2</sub>O.**

En el caso de los compuestos de coordinación que tienen etilendiamina, como se observa en la difracción de rayos X, es un ML<sub>6</sub>, es decir, un ión cobre (II) rodeado de seis ligantes, en el caso de los compuestos de coordinación [Cu(5,6-R-1,10-fen)(en)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)•H<sub>2</sub>O en donde R=H; CH<sub>3</sub>, solo hay 4 ligantes (etilendiamina, agua, nitrato y 5,6-R-1,10-fen) pero en el caso de la etilendiamina y 5,6-R-1,10-fen hay dos nitrógenos en cada ligante que comparten sus pares de electrones libres, entonces se podría decir que el compuesto es un ML<sub>6</sub>, y los seis niveles enlazantes son suficientes para colocar los seis pares de electrones de los ligantes.

En el caso de los compuestos mixtos de cobre [Cu(fen)(en)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O R=H; CH<sub>3</sub> se obtuvieron cristales de tamaño y calidad adecuada para tener un estudio por difracción de rayos X.

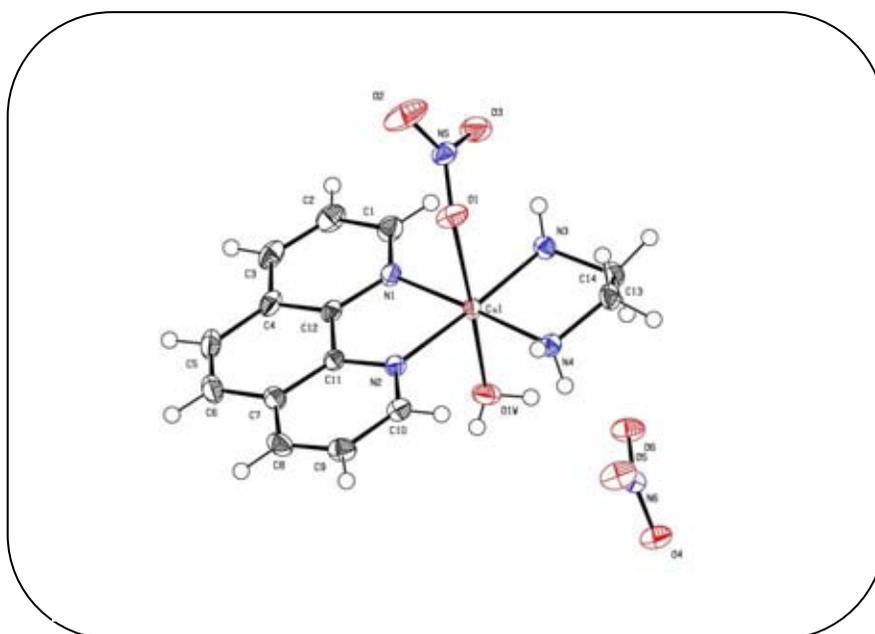
En la tabla 5.5.1 se indican los datos principales del cristal examinado, así como los parámetros de barrido y los parámetros de acuerdo obtenido después del último ciclo de refinamiento.

Tabla 5.5.1. Datos del cristal y estructura refinada.

Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	
Peso molecular	445.88	
Temperatura	130 (2) K	
Longitud de onda	1.54184 Å	
Sistema de cristal	Monoclínico	
Grupo espacial	P21/c	
Dimensiones de la celda unitaria	a=11.0123 (2) Å	<b>α=90°</b>
	b=8.29040(10) Å	<b>β=93.8950 (10)°</b>
	c=19.3621 (10) Å	<b>γ=90°</b>
Volumen	1763.61 (5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad	1.679 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	2.247 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	916	
<b>Intervalo Θ</b>	4.02 a 68.11°	
Intervalo de índices de Miller	-13 ≤ h ≤ 10, -9 ≤ k ≤ 9, 23 ≤ l ≤ 23	
Reflexiones colectadas	11044	
Reflexiones independientes	3217 [R(int)=0.0252]	
<b>Completado para Θ=68.11°</b>	100%	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Datos/restricciones/parámetros	3217 / 0 / 271	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.080	
Índices final de R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0768	
Índices de R	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0812	
Diferencia entre pico y agujero	0.287y - 0.601e·Å <sup>-3</sup>	

La estructura se ha resuelto por métodos directos y por diferencias de Fourier, y ha sido refinada por el método de mínimos cuadrados de matriz completa.

El estudio de rayos X del cristal  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{en})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  revela que están constituidos por celda unidad monoclinicas pertenecientes al grupo espacial  $P2_1/c$ , cada una de las cuales contiene cuatro átomos de los ligantes.



En la figura 5.5.1. Diagrama de la estructura molecular de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{en})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en el que se representan los elipsoides térmicos.

Las distancias y ángulos de enlace se muestran en la tabla 5.5.2. Lo que se puede decir es que se tiene una estructura de pirámide de base cuadrada, donde la base está conformada por los nitrógenos de la 1,10-fenantrolina y la etilendiamina, el agua está en la posición apical. En la figura 5.5.1 se observa que hay un nitrato coordinado al cobre, pero

éste tiene una distancia de enlace mayor a 2.5 Å el cual quiere decir que esta coordinación es débil, lo que se corrobora con la determinación de la conductividad donde se obtiene un electrolito 1:2.

Tabla 5.5.2. Distancia y ángulos de enlace del quelato mixto [Cu(fen)(en)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

Distancias de enlace (Å)		Ángulos (°)		Ángulos (°)	
Cu(1)-N(3)	2.0048 (16)	N(3)-Cu(1)-N(4)	84.99 (7)	N(3)-Cu(1)-O(1W)	92.06 (7)
Cu(1)-N(4)	2.0165(16)	N(3)-Cu(1)-N(2)	176.99 (7)	N(4)-Cu(1)-O(1W)	93.53 (6)
Cu(1)-N(2)	2.0345(15)	N(4)-Cu(1)-N(2)	96.79 (6)	N(2)-Cu(1)-O(1W)	90.26 (6)
Cu(1)-N(1)	2.0394 (16)	N(3)-Cu(1)-N(1)	96.85 (7)	N(1)-Cu(1)-O(1W)	85.44 (6)
Cu(1)-O(1W)	2.3624 (15)	N(4)-Cu(1)-N(1)	177.92 (7)	Cu(1)-O(1W)-H(1D)	109.4 (17)
		N(2)-Cu(1)-N(1)	81.41 (6)	Cu(1)-O(1W)-H(1E)	118 (2)

## 5.7 Difracción de rayos X de Cu(fen)(acac)](NO<sub>3</sub>)•H<sub>2</sub>O

También se obtuvo el cristal de Cu(fen)(acac)](NO<sub>3</sub>)•H<sub>2</sub>O

En la tabla 5.6.1 se indican los datos principales del cristal examinado, así como los parámetros de barrido y los parámetros de acuerdo obtenido después del último ciclo de refinamiento.

Tabla 5.6.1. Datos del cristal y estructura refinada.

Fórmula empírica	C <sub>34</sub> H <sub>34</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub>	
Peso molecular	877.75	
Temperatura	130 (2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema de cristal	Monoclínico	
Grupo espacial	P2/c	
Dimensiones de la celda unitaria	a=25.350 (4) Å	α=90°
	b=8.3428(6) Å	β=119.120 (17)°

	c=19.461 (2) Å   $\gamma=90^\circ$
Volumen	1763.61 (5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad	1.621 Mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de absorción	1.262 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1800
<b>Intervalo <math>\Theta</math></b>	3.435 a 25.679°
Intervalo de índices de Miller	-30 <= h <= 23, -10 <= k <= 7, 17 <= l <= 23
Reflexiones colectadas	7654
Reflexiones independientes	3411 [R(int)=0.0331]
<b>Completado para <math>\Theta=25.242^\circ</math></b>	99.8%
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Datos/restricciones/parámetros	3411 / 2 / 288
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.032
Índices final de R [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0804
Índices de R	R1 = 0.0494, wR2 = 0.0883
Diferencia entre pico y agujero	0.365 y -0.387 e·Å <sup>-3</sup>

La estructura se ha resuelto por métodos directos y por diferencias de Fourier, y ha sido refinada por el método de mínimos cuadrados de matriz completa.

El estudio de rayos X del cristal [Cu(fen)(acac)](NO<sub>3</sub>)·2H<sub>2</sub>O revela que están constituidos por celda unidad monoclinicas pertenecientes al grupo espacial P2/c, cada una de las cuales contiene cuatro moléculas de ligante.

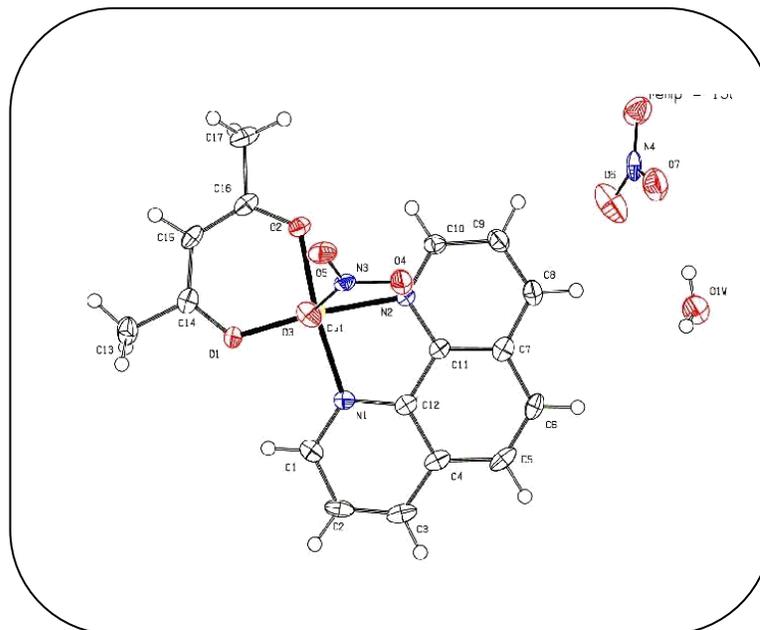


Figura 5.6.1. Diagrama de la estructura molecular de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en el que se representan los elipsoides térmicos.

Las distancias y ángulos de enlace se muestran en la tabla 5.6.2. Lo que se puede decir que se tiene una estructura de pirámide de base cuadrada, donde los nitrógeno de la 1,10-fenantrolina y los oxígenos del acetilacetato, mientras que el nitrato está en el eje axial. Así que se puede confirmar que en el compuesto de coordinación hay una elongación de los enlaces en la posición axial como resultado de la distorsión de Jahn-Teller que suele presentar los complejos de cobre (II).

Tabla 5.6.2. Distancia y ángulos de enlace del quelato mixto  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Distancias de enlace (Å)		Ángulos (°)		Ángulos (°)	
Cu(1)-N(2)	1.998 (2)	C(14)-O(1)-Cu(1)	124.87 (18)	O(2)-Cu(1)-O(3)	95.69 (7)
Cu(1)-N(1)	2.025(2)	C(16)-O(2)-Cu(1)	124.12 (18)	N(2)-Cu(1)-O(3)	95.51 (8)
O(1)-Cu(1)	1.9064 (19)	O(1)-Cu(1)-O(2)	94.95 (8)	N(1)-Cu(1)-O(3)	97.05 (8)
O(2)-Cu(1)	1.9263 (18)	O(1)-Cu(1)-N(2)	169.62 (8)	C(1)-N(1)-C(12)	118.1 (2)
O(3)-Cu(1)	2.3269 (19)	O(2)-Cu(1)-N(2)	90.60 (8)	C(1)-N(1)-Cu(1)	129.4 (2)
		O(1)-Cu(1)-N(1)	90.71 (9)	C(12)-N(1)-Cu(1)	112.34 (17)
		O(2)-Cu(1)-N(1)	165.80 (8)	C(10)-N(2)-Cu(1)	128.86 (19)
		N(2)-Cu(1)-N(1)	81.96 (9)	C(11)-N(2)-Cu(1)	113.03 (17)
		O(1)-Cu(1)-O(3)	92.66 (8)		

Hay presencia de interacción de fuerzas intermoleculares del tipo de puentes de hidrógeno entre el oxígeno del nitrato con un hidrógeno del agua, las distancias se muestra en la tabla 5.6.3.

Tabla 5.6.3. Distancia de los puentes de hidrógeno del quelato mixto [Cu(fen)(acac)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

D-H...A	d(D-H)	D (H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1W)-H(1D)...O(7)	0.823(19)	2.14(2)	2.910(3)	155(4)
O(1W)-H(1E)...O(7)	0.832(18)	2.08(2)	2.895(3)	167(4)

En las tablas 5.5.2. y 5.6.2 se observan las distancias entre Cu y los nitrógenos, observándose que se tiene un enlace menor en el caso de [Cu(fen)(acac)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O, puesto que se tiene átomos de oxígenos y además una carga negativa, entonces se tiene una mayor densidad electrónica que en el compuesto de coordinación [Cu(fen)(en)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O, por lo tanto, el acac atrae más al cobre y esto debilita el enlace de Cu-N de la fenantrolina.

## 6. Conclusiones.

Se obtuvo la molécula 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina mediante la síntesis de Skraup para quinolinas, utilizando como agente oxidante el pentóxido de arsénico.

Por medio de las técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo, podemos decir que identificamos en el espectro de FT-IR los grupos funcionales que caracterizan a la 5,6-dmfen.

En el espectro de masas se observa el ión molecular de una relación de carga-masa de 208 m/z, el cual es el peso molecular de la 5,6-dm-fen, y un pico base de 193 m/z que corresponde al peso de la 5,6-dm-fen con la pérdida de un metilo ( $\bullet\text{CH}_3$ ).

En los espectros de RMN se obtuvo información electrónica y estructural sobre la 5,6-dmfen, en RMN  $^1\text{H}$  se determinó que tipo de hidrógenos existen en la molécula, así como en RMN  $^{13}\text{C}$  se estableció cuántos tipos de carbonos tiene. En RMN-COSY se comprobó la correlación entre los hidrógenos, afirmando los desplazamientos en RMN  $^1\text{H}$ . En RMN-HSQC se comprobó la correlación de hidrógeno con carbono.

Ya que se obtuvo satisfactoriamente la 5,6-dm-fen, se utilizó como ligante para sintetizar 11 quelatos mixtos de Cu(II) teniendo como ligante secundario 4,5-dm-o-fenilendiamina, etilendiamina y acac, las técnicas de caracterización muestran un cobre (II) con un electrón desapareado, en algunos casos con el nitrato coordinado.

Se observó que la presencia de metilos en la posición 5,6 de la 1,10-fenantrolina afecta en el entorno químico de todo el compuesto de coordinación, teniendo un efecto inductivo donador de los metilos al anillo de la fenantrolina, incrementando su densidad electrónica y debilitando la densidad que existe en el átomo de nitrógeno, el cual dona su par de electrones para coordinarse con el cobre.

Teniendo como ligante secundario una amina aromática o alifática se observan diferencias notables, concluyendo que la presencia de un anillo aromático hará que el compuesto de coordinación tenga una transferencia de carga del metal al ligante.

Ya que se estudiaron los compuestos de coordinación de la 1,10-fen y de la 5,6-dm-fen lo primero que se observa es que presentan una deslocalización electrónica fuerte, dándose a notar en el espectro de UV/Vis de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  que lo que provoca una banda intensa de transferencia de carga es el ligante 4,5-dmof.

Puesto que las aminas funcionan en los organismos vivos como biorreguladores, neurotransmisores, en mecanismo de defensa y en muchas otras funciones más, muchas aminas se emplean como medicamentos. Una de las aplicaciones más importantes se encuentra en el estudio de las Casiopeínas, ya que se ha demostrado que estos compuestos de coordinación de cobre (II) inhiben la proliferación celular de diversas líneas tumorales in vitro. Así que teniendo una estructura similar al de las Casiopeínas, los nuevos compuestos sintetizados en la presente Tesis  $[\text{Cu}(\text{R}-1,10\text{-fen})(4,5\text{-dimetil-}o\text{-fenilendiamina})](\text{NO}_3)_2$  y  $[\text{Cu}(\text{R}-1,10\text{-fen})(\text{etilendiamina})](\text{NO}_3)_2$  prometen tener una actividad análoga al de las Casiopeínas, por lo que el siguiente paso es realizar ensayos biológicos de los nuevos compuestos, para observar la inhibición de la proliferación celular.

## **7. Procedimiento experimental**

### **7.1 Aspectos generales**

#### **Síntesis de 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina:**

Balanza Storius BL 120 S y Ohaus Discovery.

Reactivos: Adquiridos de Sigma Aldrich

Caracterización:

La caracterización de la 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina se llevó a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo la Investigación (USAI) de la Facultad de Química con los siguientes equipos:

Punto de fusión

Fisher-Jones

#### Espectroscopía de IR

Espectrómetro de IR Perkin Elmer Modelo Spectrum 400. FT-IR/FI-FIR Spectrometer Universal ATR Sampling Accesory.

Q. Maricela Gutiérrez Franco, Responsable del área.

#### Espectroscopía de Masas

Espectrómetro de Masas Thermo, Modelo DFS.

Q. Georgina Duarte, Responsable del área

#### Resonancia Magnética Nuclear

Espectrómetro de RMN, Marca Agilent Modelo 400-MR en cloroformo deuterado, con tetrametilsilano (TMS) como referencia.

M. en C. Rosa Isela Del Villar Morales, Responsable del área.

#### **Síntesis de los compuestos de coordinación:**

Balanza Storius BL 120 S y Ohaus Discovery.

Reactivos: Adquiridos Sigma Aldrich

Caracterización:

### Espectroscopía de IR

Espectrofotómetro FT-IR Avatar 320, Nicolet, con el programa EZ OMNIC, se realizaron pastillas utilizando como blanco KBr, en un intervalo de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### Análisis Elemental

Analizador elemental Perkin Elmer Serie II CHNS, Modelo 2400, como compuesto de verificación se utiliza cistina en la USAI. Responsable del área: M en C. Nayeli López y QFB. Victor Lemus.

### Conductividad

Conductímetro Jenway 4330 a concentración de 1mmol, utilizando metanol como disolvente, se calibró previamente con soluciones de KCl a concentraciones de 1M, 0.1M y 0.001M. Las mediciones se realizaron a una temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ .

### Susceptibilidad magnética

Balanza magnética Shrewood- Scientific modelo MK. I con una constante C 1.014.

### Espectroscopía de UV/vis

Espectrofotómetro Hewlett Packard 845x UV-Visible system en una celda de 1cm de ancho. Se utilizó como disolvente metanol.

### Difracción de rayos X de Monocristal

Difractómetro Oxford Diffraction Ltd.. Responsable del área: Dr. Marcos Álamo

## **7.2 Métodos de síntesis**

### **7.2.1 Procedimiento para la síntesis de la 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina.**

En un matraz redondo adicionar 2g (0.0147 mol) de 4,5-dimetil-o-fenilendiamina, 10 g (0.108 mol) de glicerina, 10 mL de ácido arsénico (1) y 40 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido (2).

Colocar a reflujo por 4 horas, dejar enfriar, transferir la solución a un vaso de precipitado y diluir con un volumen igual de  $\text{H}_2\text{O}$ , llevar la disolución a un pH alcalino con una solución concentrada de hidróxido de amonio, dejar reposar por 7 días.

Filtrar la disolución, la fase líquida se lleva a extracción continua con diclorometano por 8 horas, mientras que el sólido filtrado se lleva a reflujo con 20 mL de diclorometano y carbón activado por 30 minutos, el procedimiento anterior se realiza 3 veces más.

Al término de la extracción continua, separar la fracción orgánica (diclorometano) y a la fase acuosa se le realiza una extracción con embudo de separación utilizando 30 mL de diclorometano hasta observarlo incoloro. Se reúnen todos los extractos de diclorometano y se destilan a presión reducida.

Poner el producto a enfriar en hielo hasta la formación del producto crudo color café, filtrar y recrystalizar el sólido de etanol/agua hirviéndolo con carbón activado. Realizar esta operación 3 veces hasta alcanzar un sólido de color beige, que es la 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina.

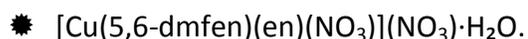
(1) La solución de ácido arsénico se prepara disolviendo 12.3g de pentóxido de arsénico en 10.4 mL de agua.

(2) La disolución de ácido sulfúrico se prepara adicionando lentamente con agitación 24 mL de ácido sulfúrico concentrado lentamente con agitación a 20 mL de agua.

### **7.2.2 Procedimiento para la síntesis de compuestos de coordinación de cobre**

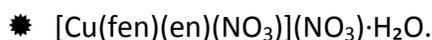


A una disolución de 1mL (1mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en 10mL de metanol con agitación constante y a temperatura ambiente, agregar lentamente 396 mg (2mmol) de 1,10-fen disuelta en 10mL de metanol, al término de la adición se obtiene una disolución azul intenso, dejar en agitación por 30 minutos, conforme se evapora el disolvente se obtiene un sólido, filtrar, al sólido obtenido, agregar metanol gota a gota tornándose de color azul brillante, lavar con éter y dejar secar a vacío para su posterior caracterización.



A una disolución de 1mL (1mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en 10mL de metanol con agitación constante y a temperatura ambiente, agregar lentamente 208mg (1mmol) de 5,6-dm-fen previamente disuelta en 10mL de metanol, posteriormente adicionar 0.06mL (1mmol) de

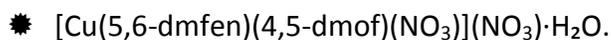
etilendiamina disuelta en 10mL de metanol, al término de la adición se obtiene una disolución azul rey, dejar en agitación por 30 minutos, conforme se evapora el disolvente se obtienen dos sólidos, uno de color azul rey y uno de color morado, filtrar. A los sólidos obtenidos agregar metanol gota a gota teniendo así una disolución morada y un sólido azul rey. La disolución morada se lleva a sequedad y se caracteriza por IR. Por otro lado, lavar con éter el sólido azul rey y dejar secar a vacío para su posterior caracterización.



A una disolución de 1mL (1mmol) de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O en 10mL de metanol con agitación constante y a temperatura ambiente, agregar lentamente 198mg (1mmol) de 1,10-fen previamente disuelta en 10mL metanol, posteriormente adicionar 0.06mL (1mmol) de etilendiamina disuelta en 10mL metanol, al término de la adición se obtiene una disolución azul rey, dejar en agitación por 30 minutos, conforme se evapora el disolvente se obtienen dos sólidos, uno de color azul rey y uno de color morado, filtrar. A los sólidos obtenidos agregar metanol gota a gota obteniéndose una disolución morada y un sólido azul rey. La disolución morada se lleva a sequedad y se caracteriza por IR. Por otro lado, lavar con éter el sólido azul rey y dejar secar a vacío para su posterior caracterización.



A una disolución de 1mL (1mmol) de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O en 10mL metanol con agitación constante y a temperatura ambiente, agregar lentamente 0.12mL (2mmol) de etilendiamina disuelta en 10mL metanol, al término de la adición se obtiene una disolución morada, dejar en agitación por 30 minutos, conforme se evapora el disolvente se obtiene un sólido, filtrar, al sólido obtenido se le agrega acetonitrilo gota a gota y se obtiene un sólido morado brillante, lavar con éter y dejar secar a vacío para su posterior caracterización.

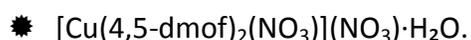


A una disolución de 1mL (1mmol) de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O en 10mL acetonitrilo con agitación constante y a temperatura ambiente, agregar lentamente 208mg (1mmol) de 5,6-dm-fen previamente disuelta en 10mL acetonitrilo posteriormente adicionar 136.19mg (1mmol) de 4,5-dmof disuelta en acetonitrilo/cloroformo, al término de la adición se obtiene una

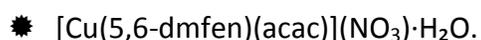
disolución rojo-vino, dejar en agitación por 30 minutos, conforme se evapora el disolvente se obtienen un sólido, filtrar, al sólido obtenido agregar acetonitrilo gota a gota y se obtiene una disolución rojo-vino y un sólido azul fuerte. Llevar el líquido rojo-vino a sequedad y caracterizar por IR. Por otro lado, lavar con éter el sólido azul fuerte y dejar secar a vacío para su posterior caracterización.



A una disolución de 1mL (1mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en 10mL acetonitrilo con agitación constante y a temperatura ambiente, agregar lentamente 198mg (1mmol) de 1,10-fen previamente disuelta en 10mL acetonitrilo, posteriormente adicionar 136.19mg (1mmol) de 4,5-dm-o-fenilen disuelta también en 10mL acetonitrilo, al término de la adición se obtiene una disolución rosa-vino, dejar en agitación por 30 minutos, conforme se evapora el disolvente se obtienen un sólido, filtrar, al sólido obtenido agregar acetonitrilo gota a gota y obteniéndose una disolución rosa-vino y un sólido azul-gris. Llevar la disolución rosa-vino a sequedad y caracterizar por IR. Por otro lado, lavar con éter el sólido azul-gris y dejar secar a vacío para su posterior caracterización.



A una disolución de 1mL (1mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en 10mL acetonitrilo con agitación constante y a temperatura ambiente, agregar lentamente 272mg (2mmol) de 4,5-dm-o-fenilen disuelta en 10mL acetonitrilo, al término de la adición se obtiene una disolución rosa-vino, dejar en agitación por 30 minutos, conforme se evapora el disolvente se obtienen un sólido, filtrar, al sólido obtenido agregar acetonitrilo gota a gota y obteniéndose una disolución rosa-vino y un sólido gris. Llevar a sequedad la disolución rosa-vino, y caracterizar por IR. Por otro lado, lavar con éter el sólido gris y dejar secar a vacío para su posterior caracterización.



A una disolución de 1mL (1mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en 10mL metanol con agitación constante y a temperatura ambiente, agregar lentamente 208mg (1mmol) de 5,6-dm-fen previamente disuelta en 10mL metanol, posteriormente se adiciona 125 $\mu\text{L}$  (1mmol) de acetilacetato disuelta en 10mL metanol, previamente desprotonado con una solución

de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al término de la adición se obtiene una disolución azul rey, dejar en agitación por 30 minutos, conforme se evapora el disolvente se obtienen un sólido, filtrar, se tiene un sólido azul intenso, lavar con éter y dejar secar a vacío, lavar con metanol y se precipita con éter, filtrar, secar a vacío para su posterior caracterización.

✿  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

A una disolución de 1mL (1mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en 10mL metanol con agitación constante y a temperatura ambiente, agregar lentamente 198mg (1mmol) de 1,10-fen previamente disuelta en 10mL metanol, adicionar 125 $\mu\text{L}$  (1mmol) de acetilacetato disuelto en metanol previamente desprotonado con una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , al término de la adición se obtiene una disolución azul rey, dejar en agitación por 30 minutos, conforme se evapora el disolvente se obtienen un sólido azul-verde, filtrar, se tiene un sólido, lavar con éter, dejar secar a vacío, lavar con metanol y precipitar con éter, filtrar, secar a vacío para su posterior caracterización.

✿  $\text{Cu}(\text{acac})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

A una disolución de 1mL (1mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en 10mL metanol con agitación constante y a temperatura ambiente, agregar lentamente (250 $\mu\text{L}$ , 1mmol) acetilacetato disuelta en 10mL metanol, previamente desprotonado, con una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , al término de la adición se obtiene una disolución azul intenso, dejar en agitación por 30 minutos, conforme se evapora el disolvente se obtienen un sólido azul verdoso, filtrar, se tiene un, lavar con éter y dejar secar a vacío, lavar con metanol y precipitar con éter, filtrar, secar a vacío para su posterior caracterización.

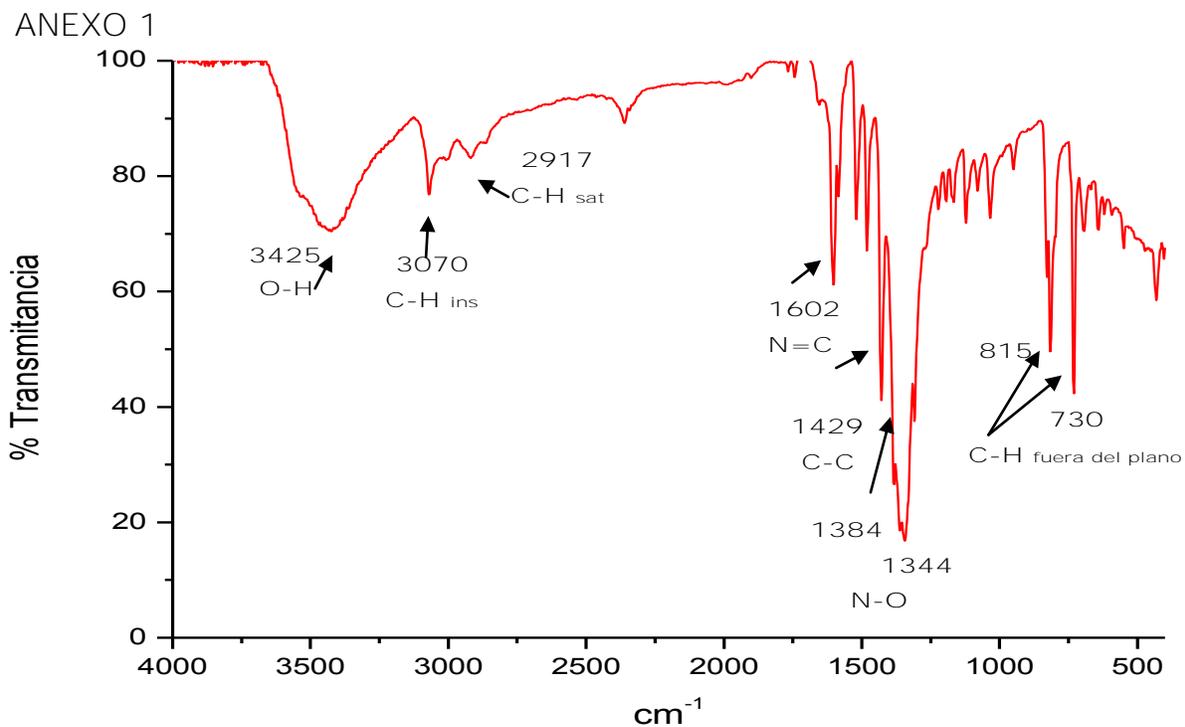


Figura 1. Espectro de IR de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

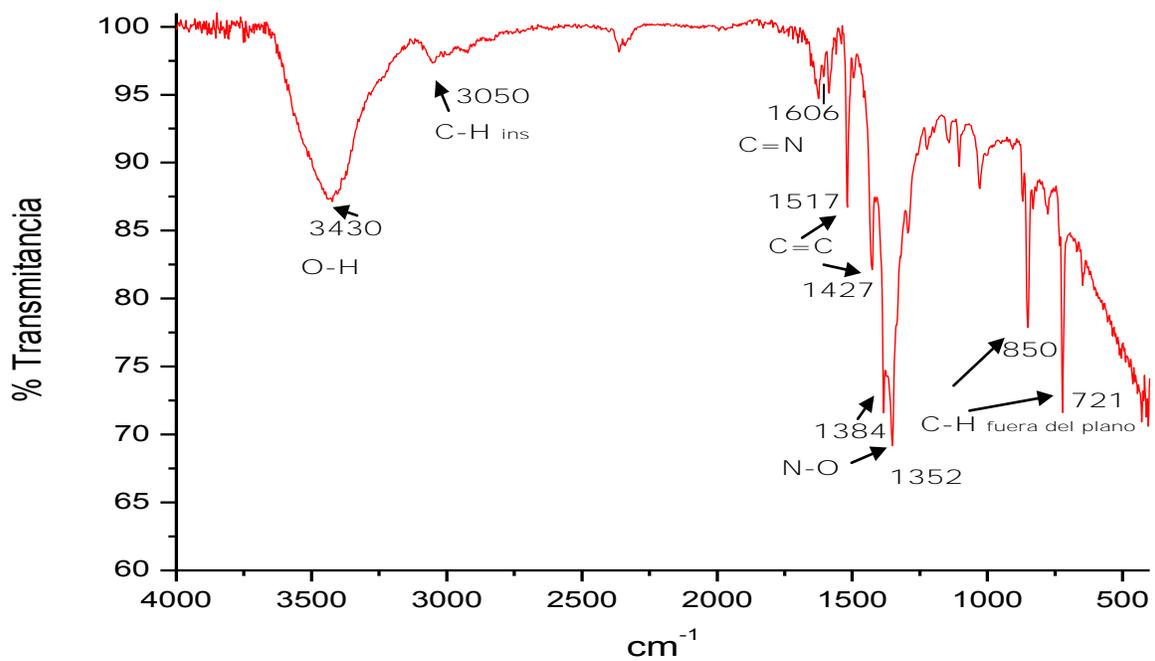


Figura 2. Espectro de IR de  $[\text{Cu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

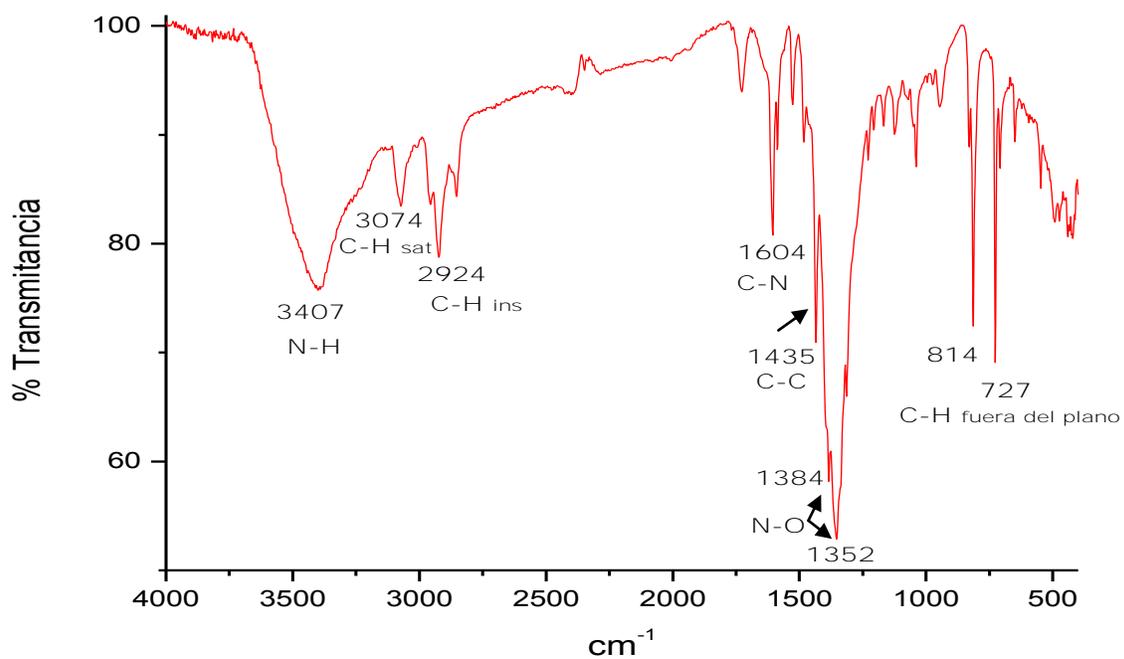


Figura 3. Espectro de IR de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmf})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

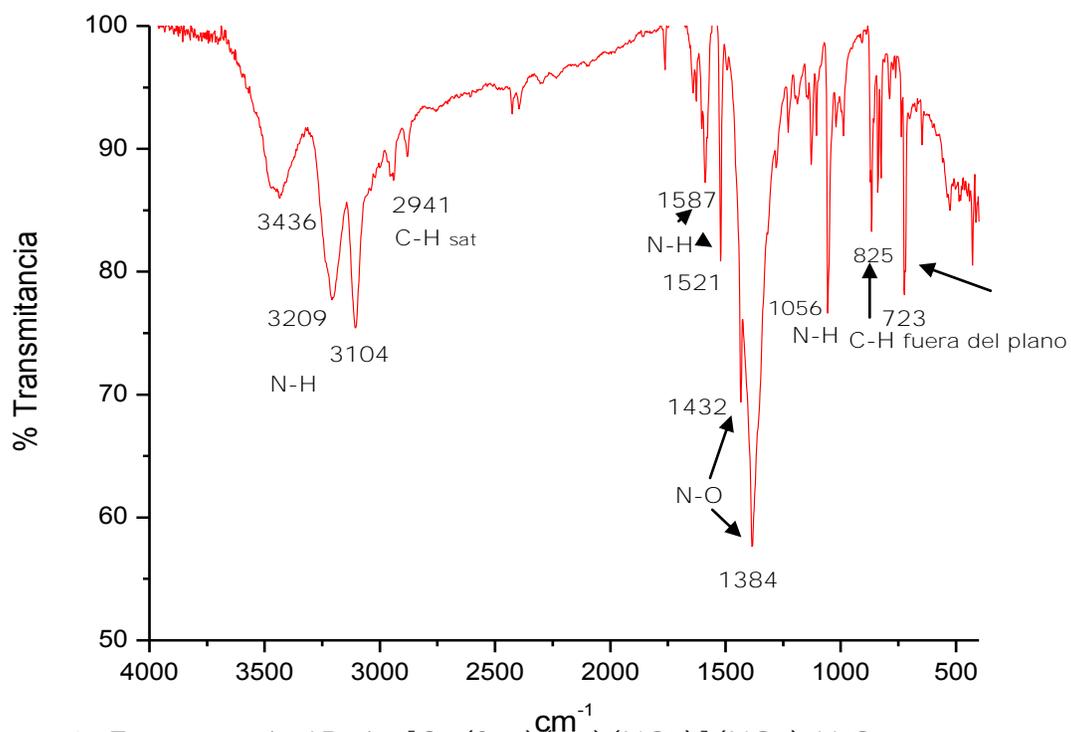


Figura 4. Espectro de IR de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

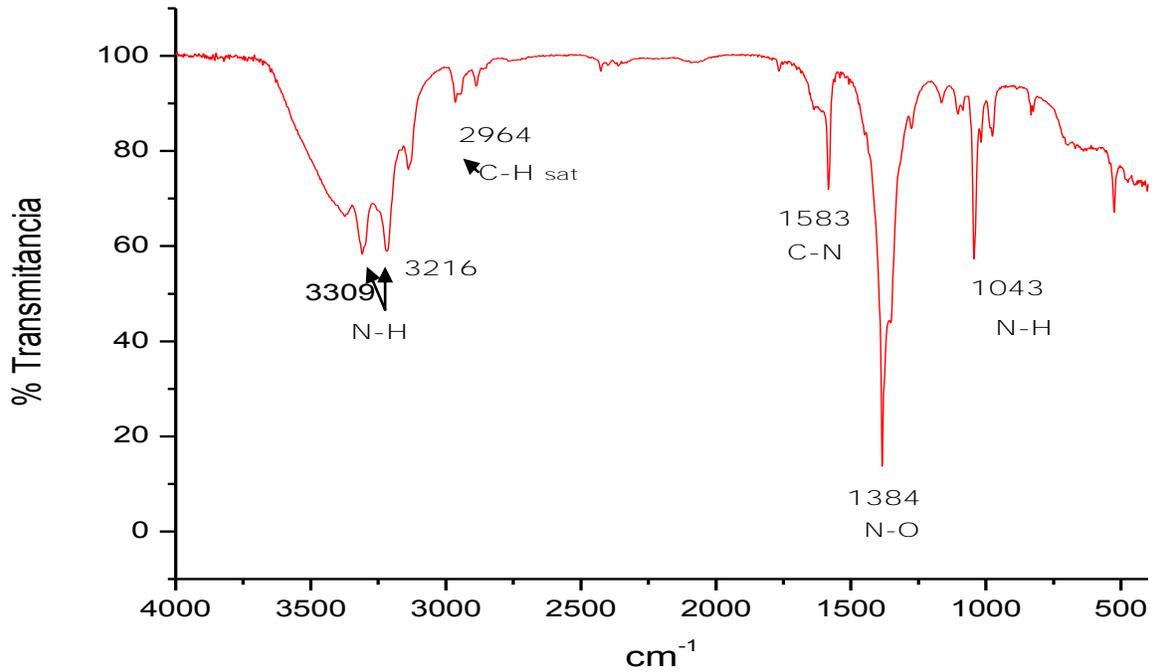


Figura 5. Espectro de IR de  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

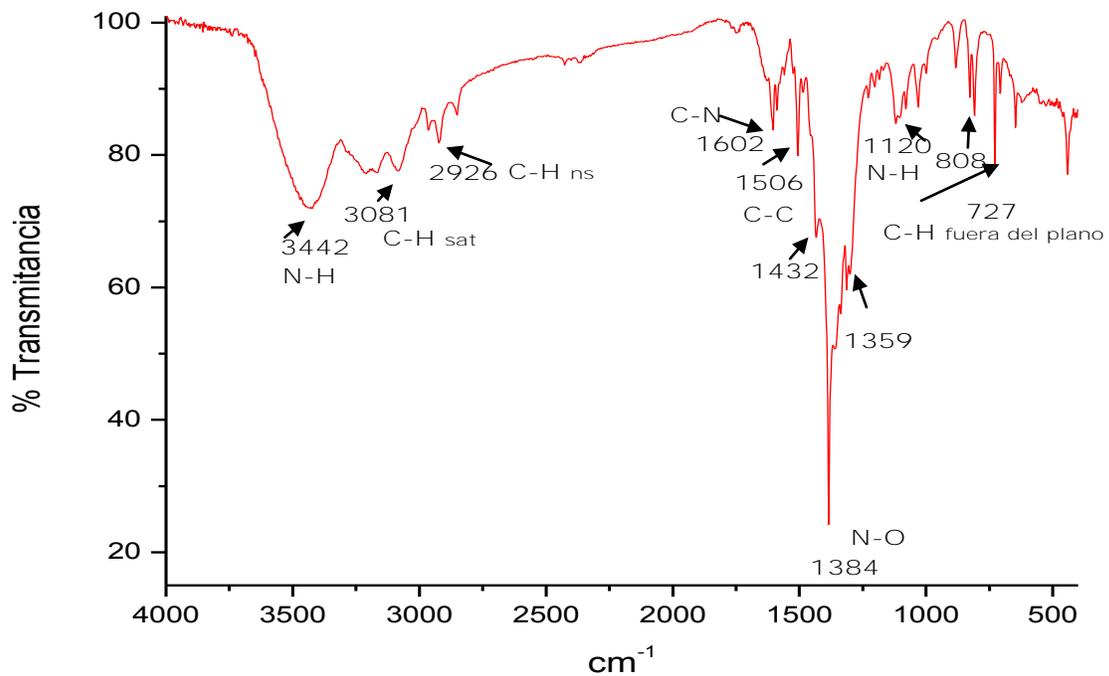


Figura 6. Espectro de IR de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

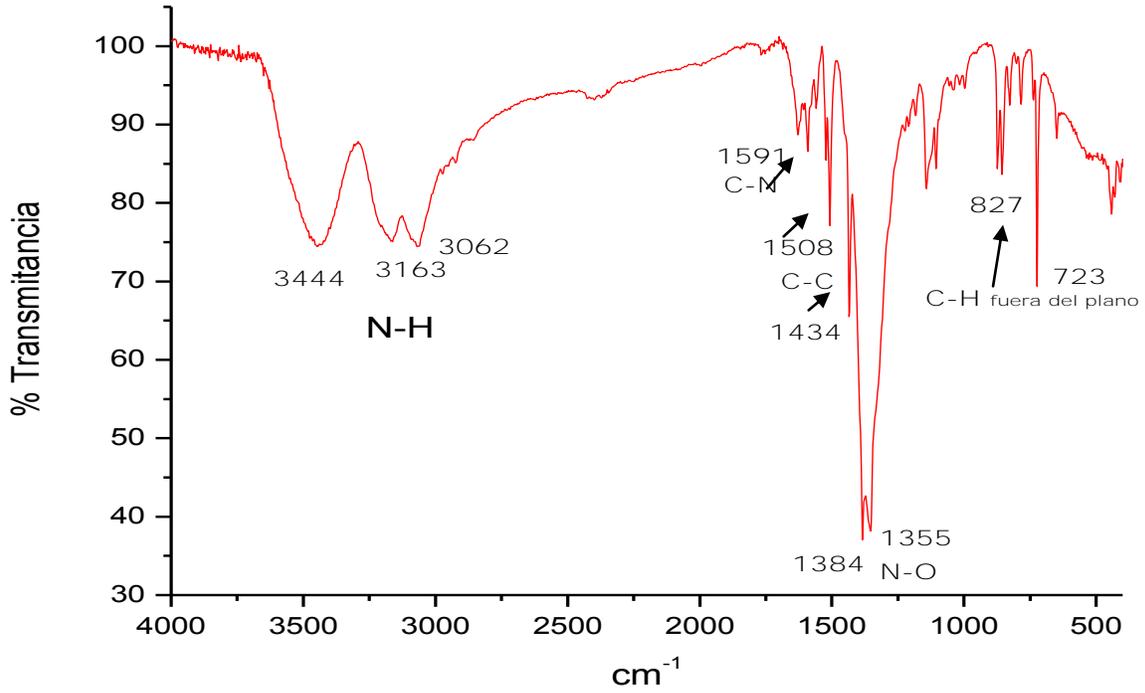


Figura 7. Espectro de IR de  $[\text{Cu}(\text{fen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

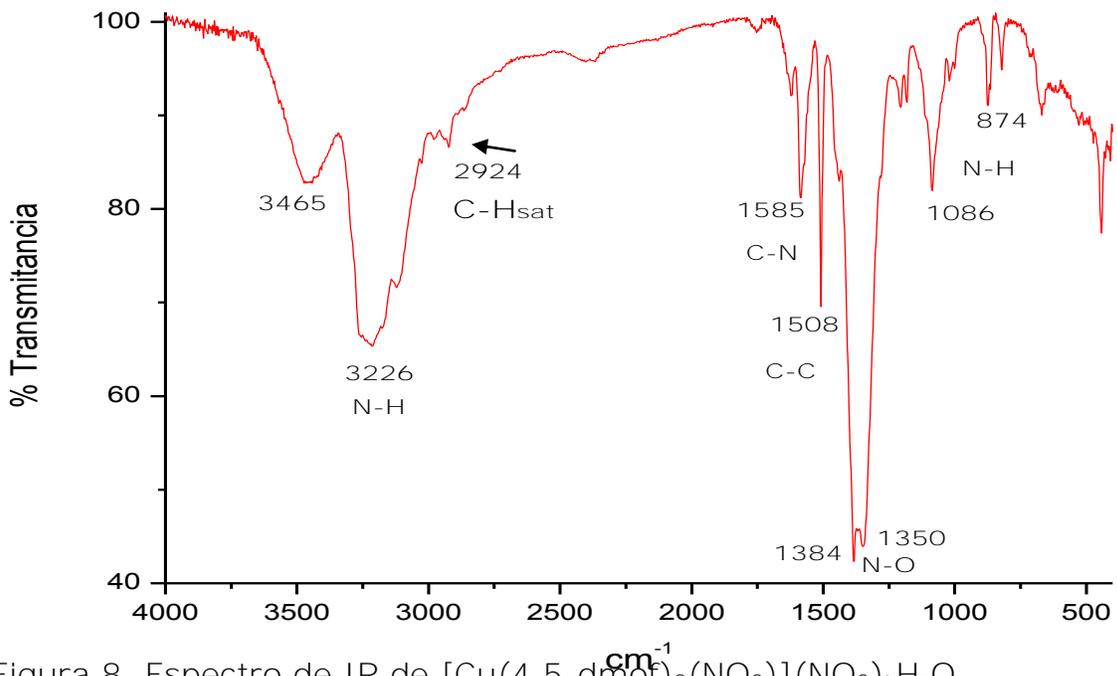


Figura 8. Espectro de IR de  $[\text{Cu}(4,5\text{-dmof})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

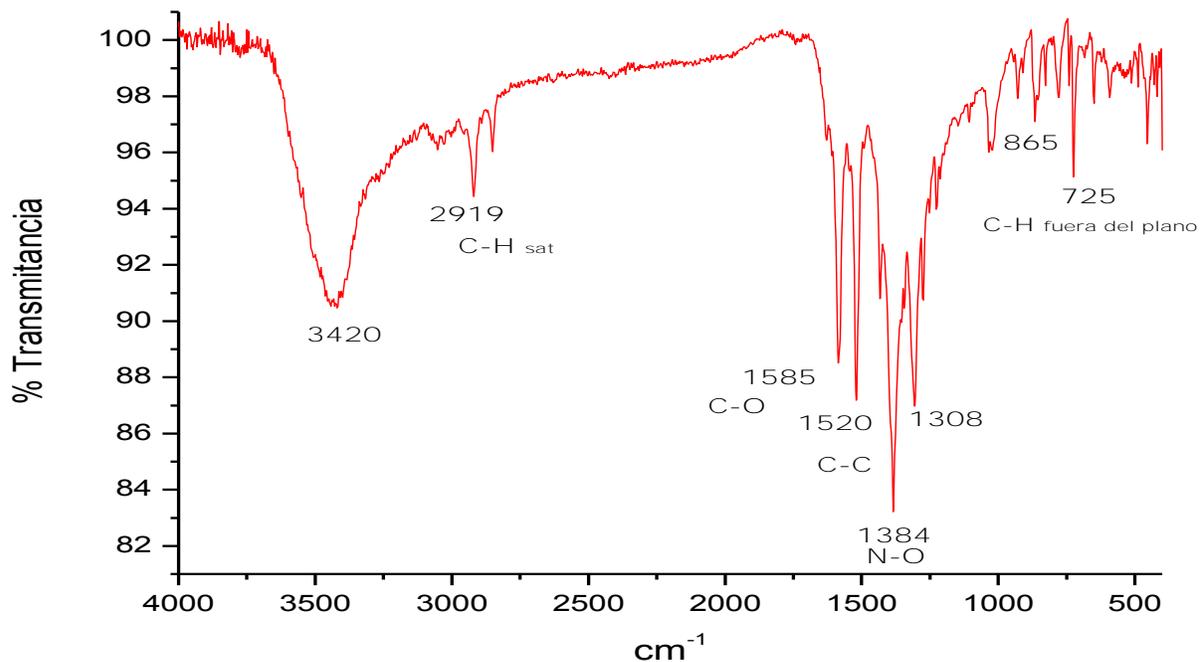


Figura 9. Espectro de IR de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

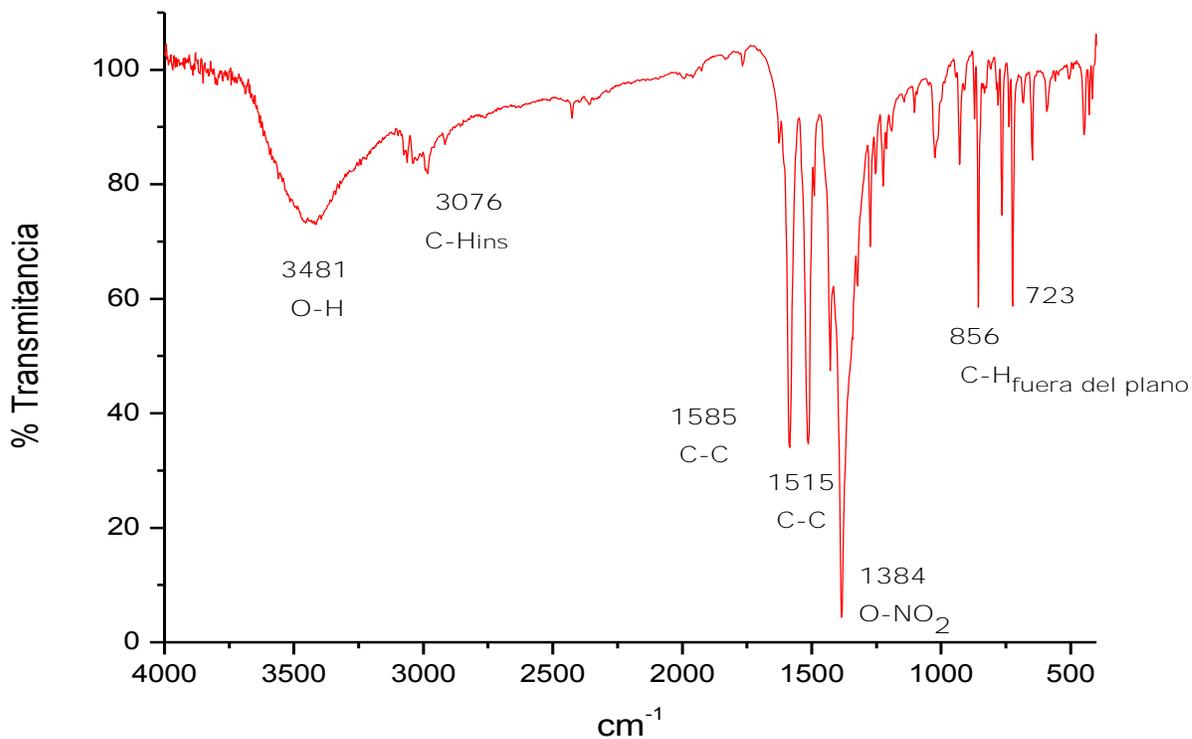


Figura 10. Espectro de IR de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

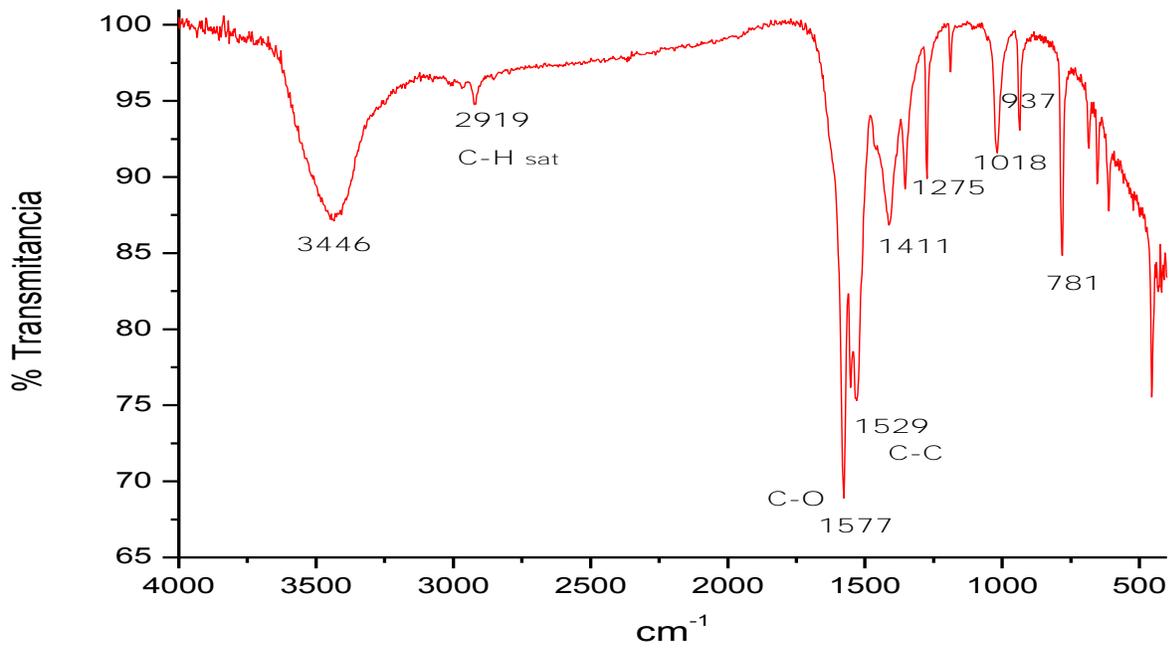


Figura 11. Espectro de IR de [Cu(acac)]·H<sub>2</sub>O

ANEXO 2

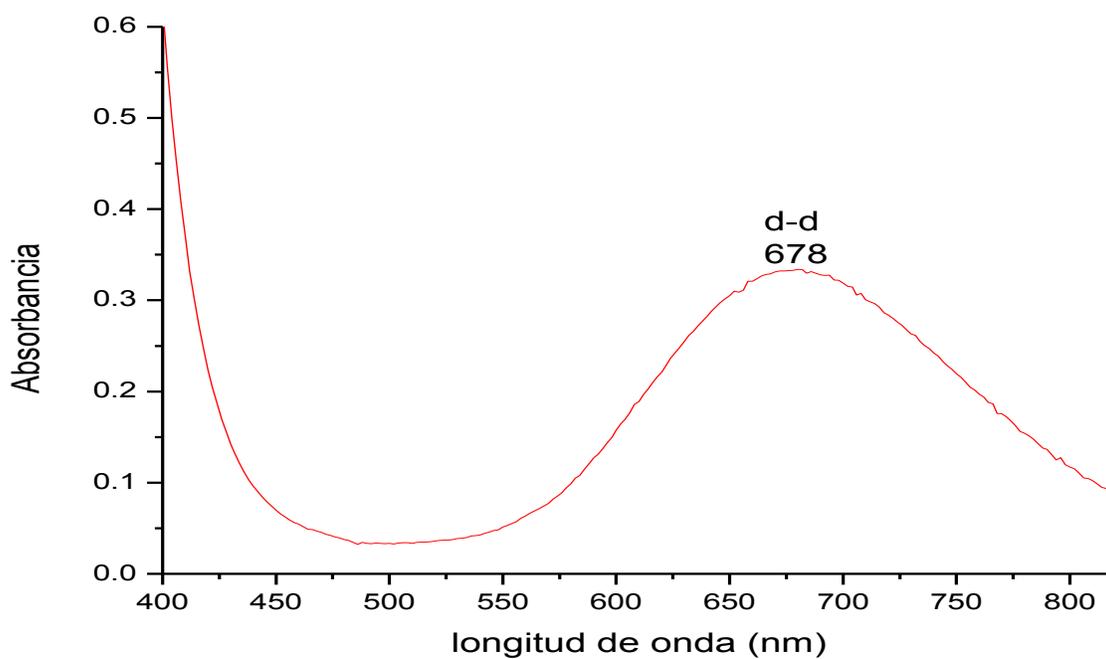


Figura 1. Espectro de UV/Vis de [Cu(5,6-dmfen)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O

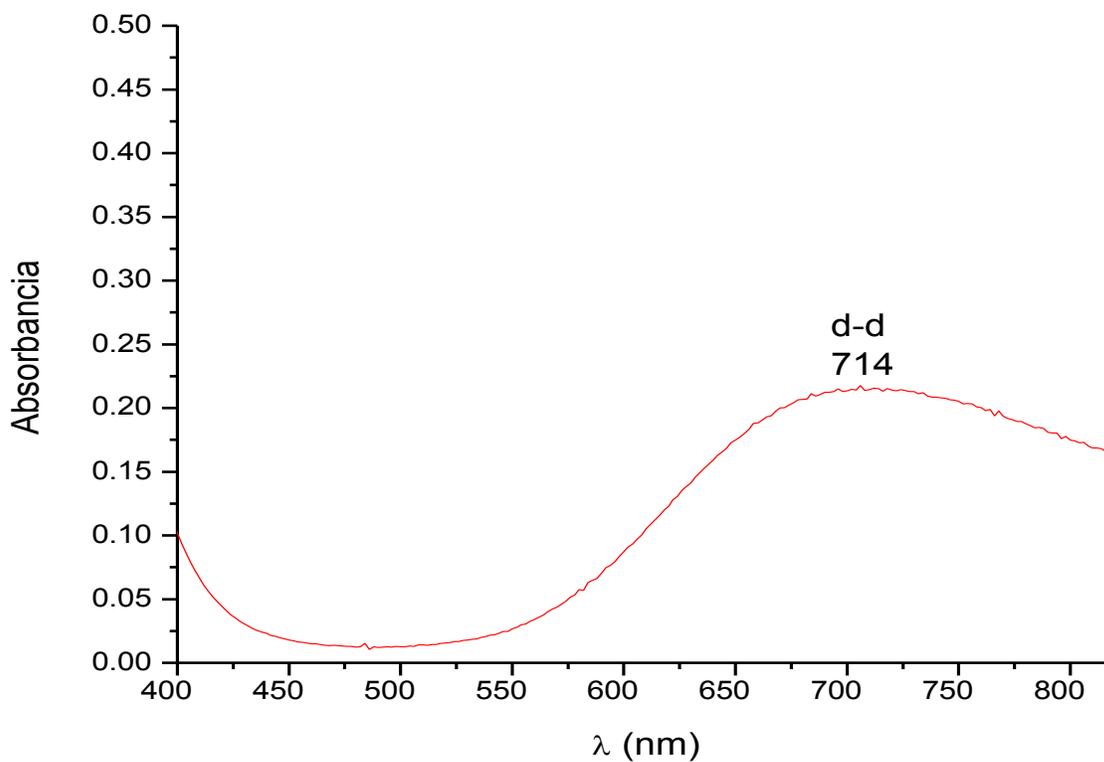


Figura 2. Espectro de UV/Vis de [Cu(fen)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O

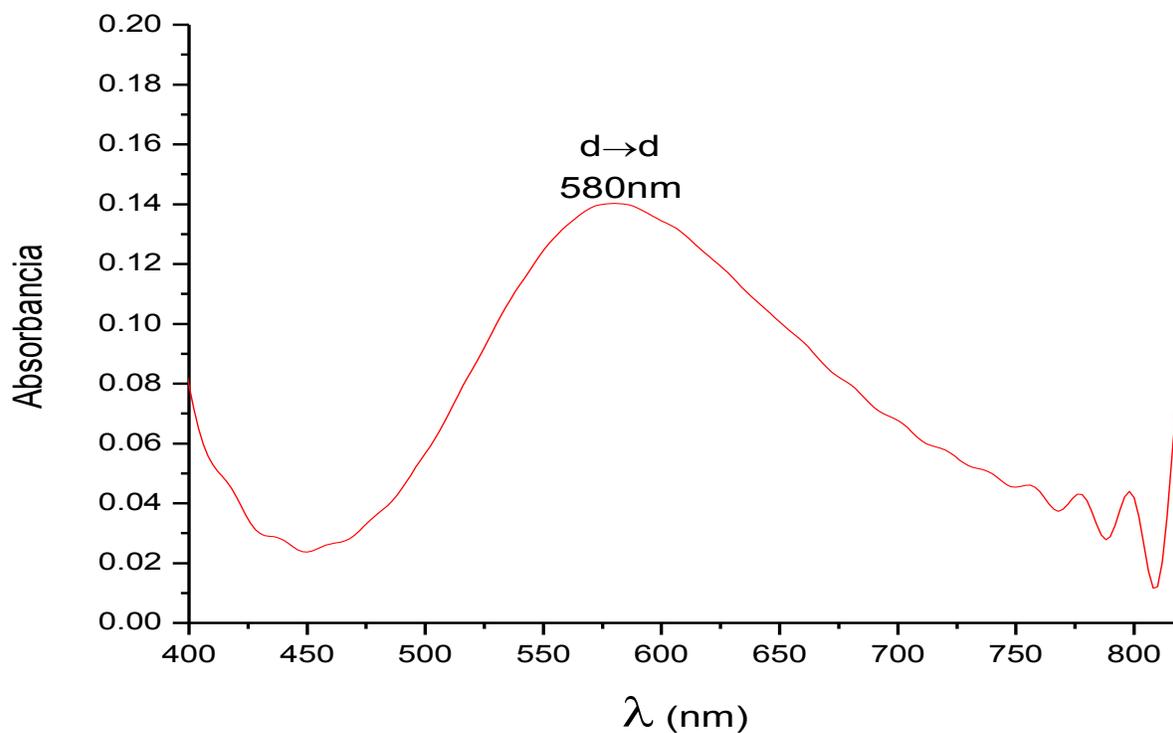


Figura 3. Espectro de UV/Vis de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmf})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

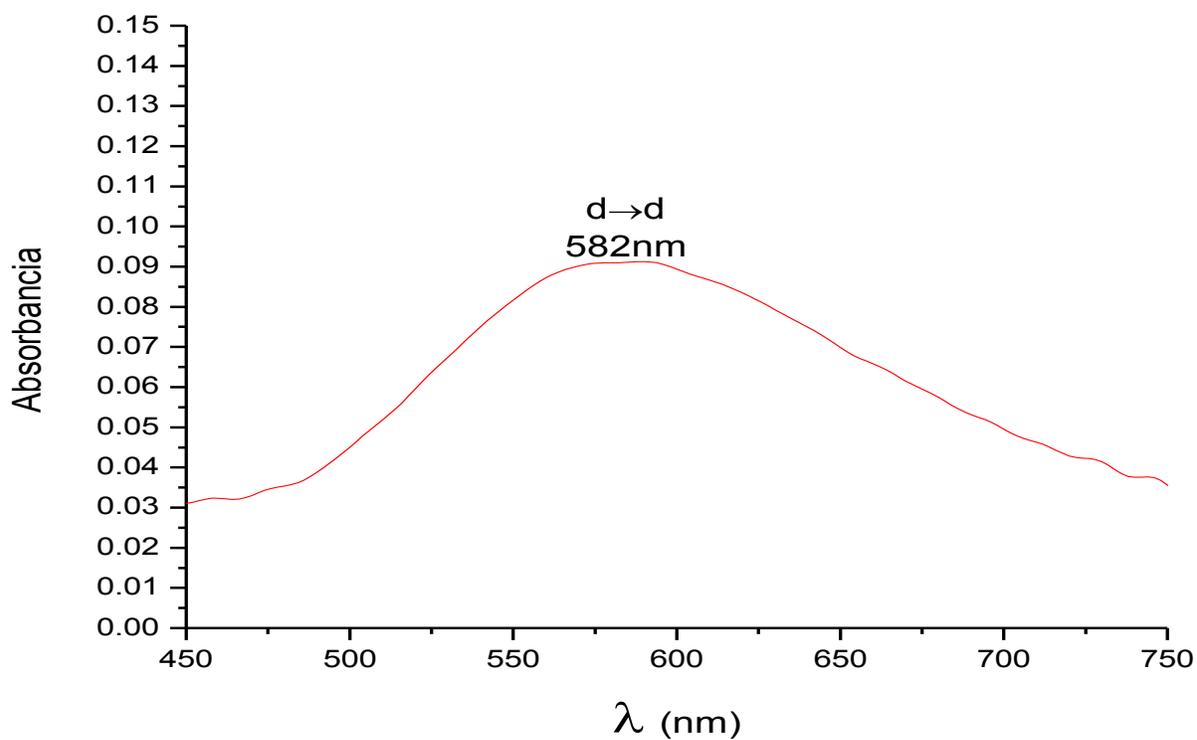


Figura 4. Espectro de UV/Vis de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{en})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

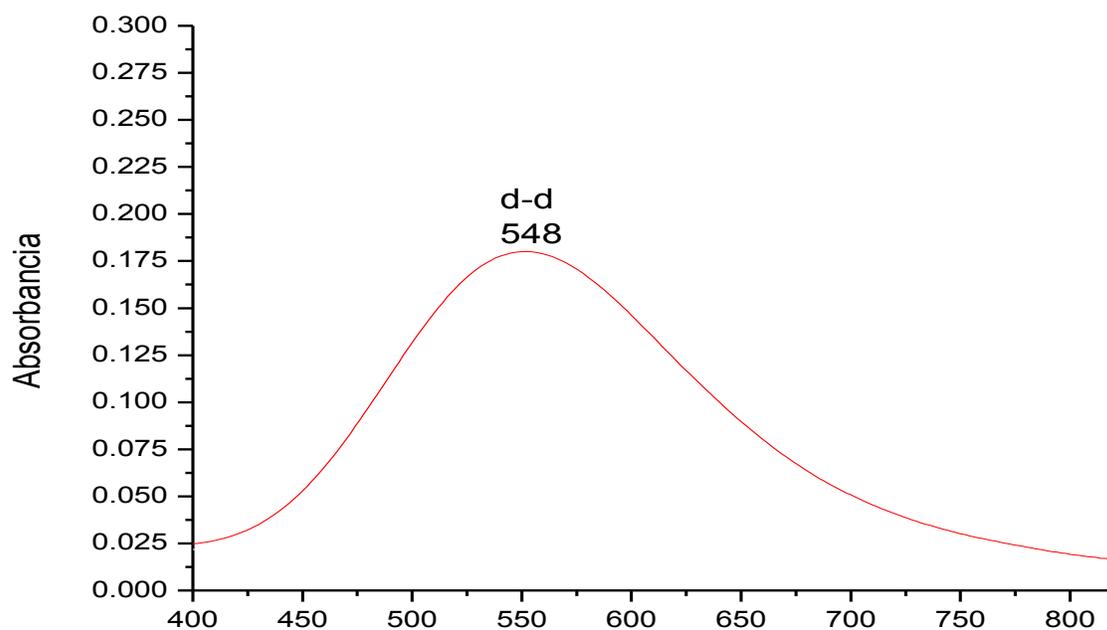


Figura 5. Espectro de UV/Vis de  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

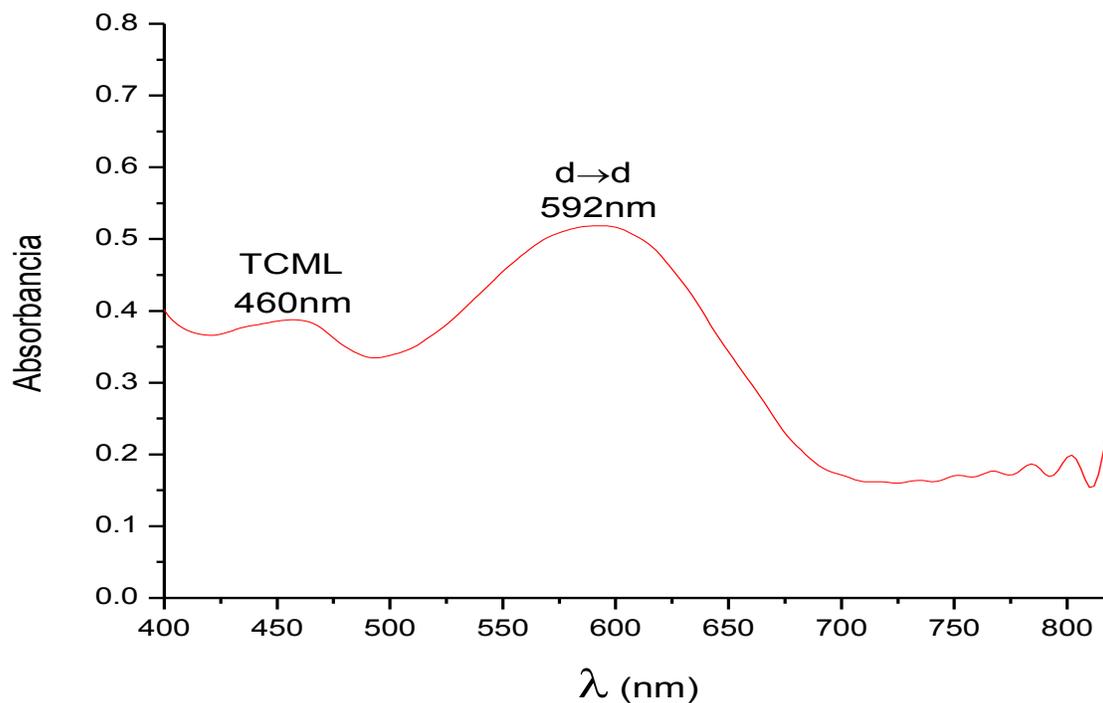


Figura 6. Espectro de UV/Vis de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

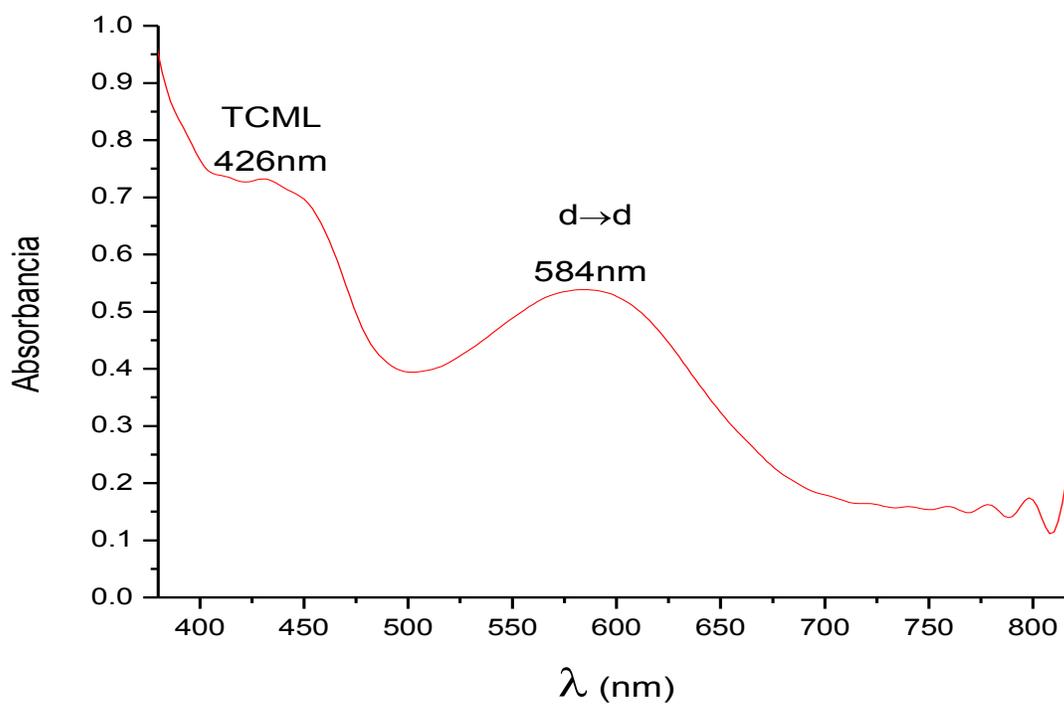


Figura 7. Espectro de UV/Vis de  $[\text{Cu}(\text{fen})(4,5\text{-dmof})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

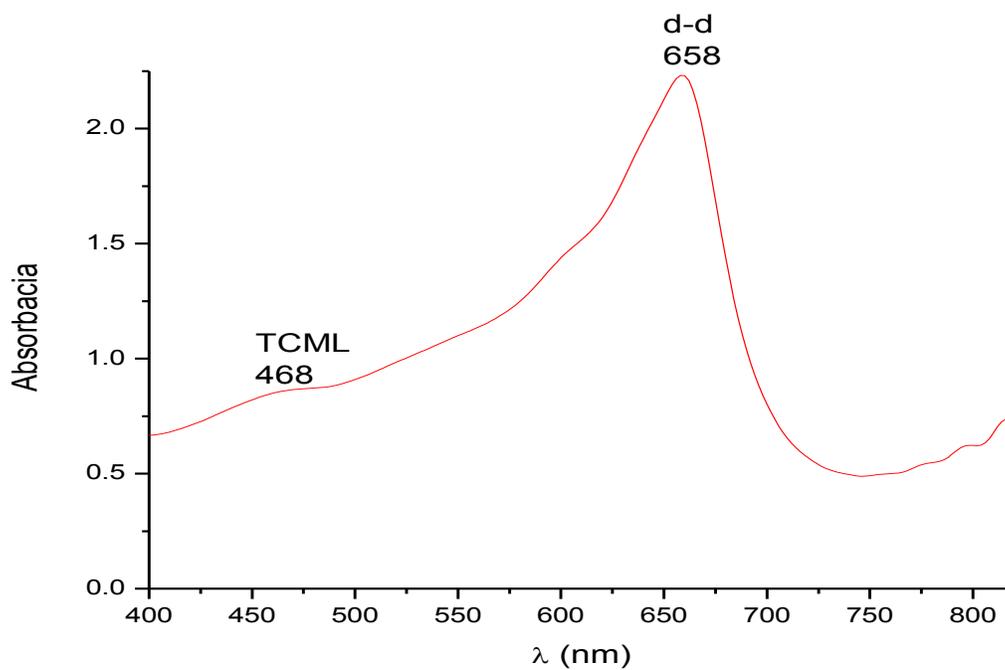


Figura 8. Espectro de UV/Vis de  $[\text{Cu}(4,5\text{-dmof})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

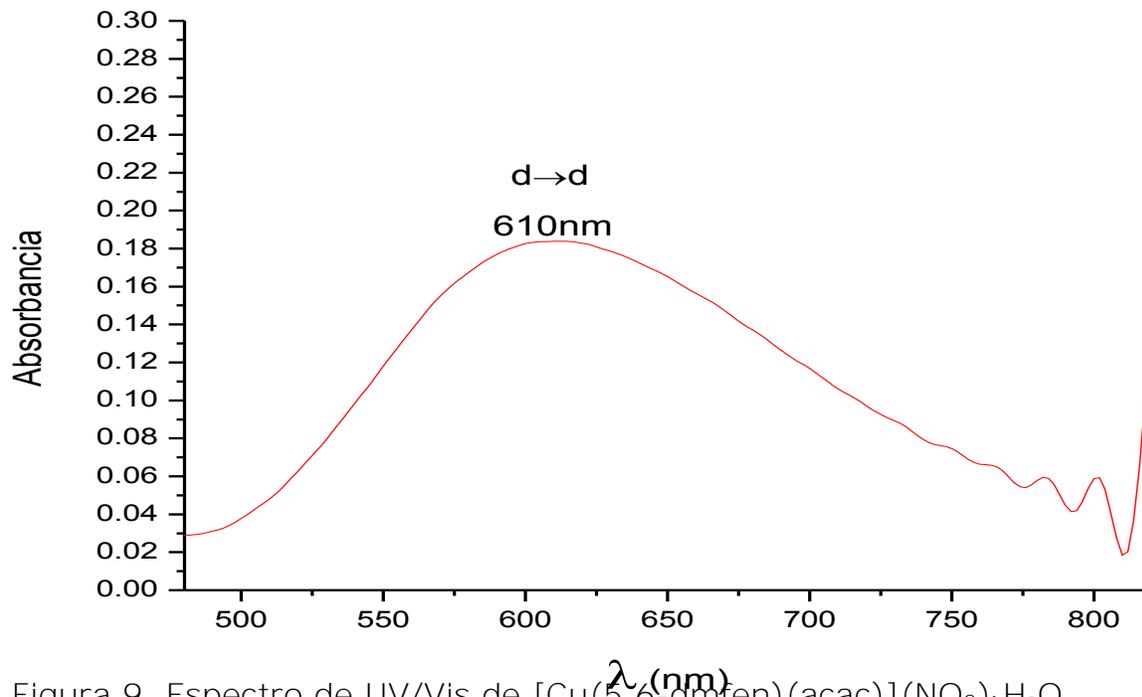


Figura 9. Espectro de UV/Vis de  $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

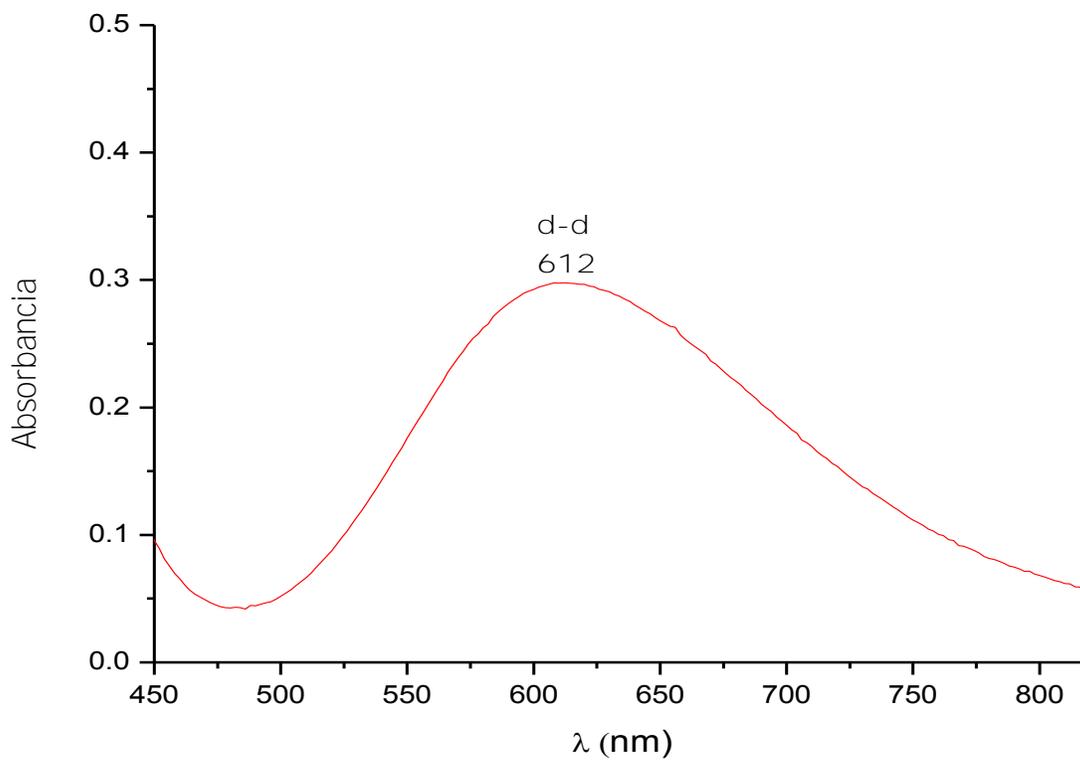


Figura 10. Espectro de UV/Vis de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

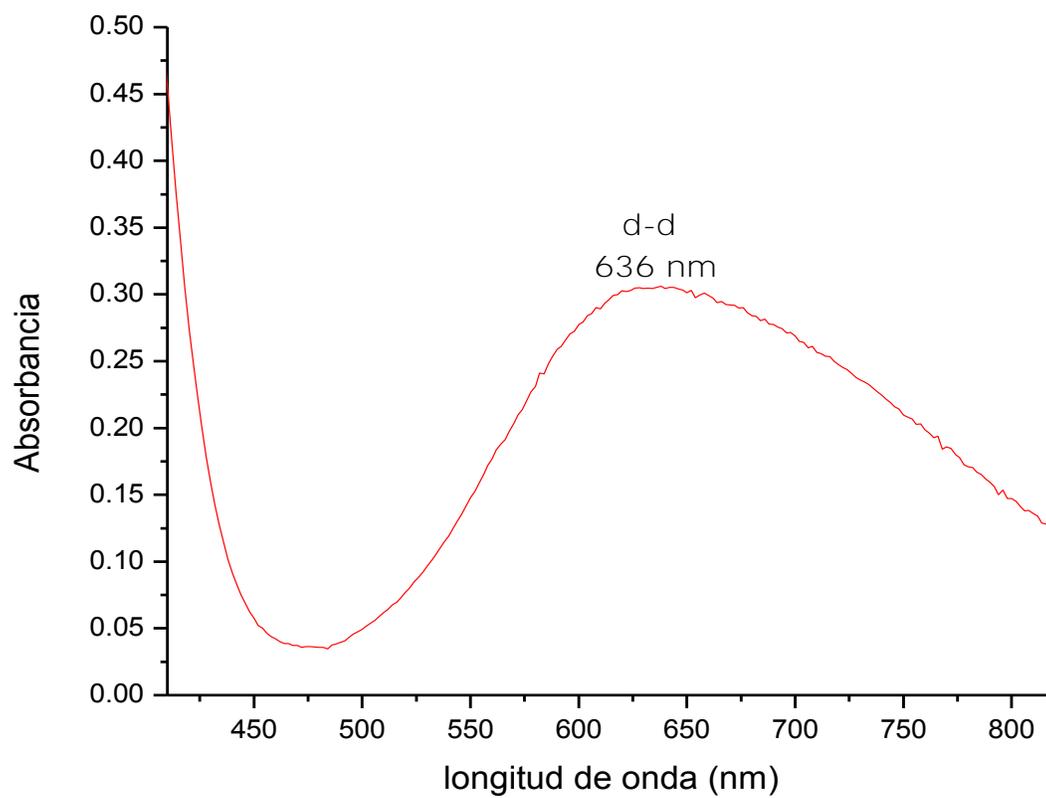


Figura 11. Espectro de UV/Vis de [Cu(acac)<sub>2</sub>]

## 9. Bibliografía

1. Vogel, A.I., *Text Book Practical Organic Chemistry, 3ra.* Editorial Longmans, Londres ed1962.
2. *1,10-phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes.* Coordination Chemistry Reviews, 2010. **254**: p. 2096-2180.
3. Wilkinson, S.G., ed. *Heterocyclic Nitrogen-donor Ligands.* Comprehensive Coordination Chemistry. Vol. 2 Ligands. 1973.
4. Cai, L., et al., *One-Step Synthesis Method of 2,9-Dimethyl-4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthroline*, 2012, Google Patents.
5. Bravo-Gómez, M.E., et al., *Antiproliferative activity and QSAR study of copper(II) mixed chelate [Cu(N-N)(acetylacetonato)]NO<sub>3</sub> and [Cu(N-N)(glycinato)]NO<sub>3</sub> complexes, (Casiopeínas®).* Journal of Inorganic Biochemistry, 2009. **103**(2): p. 299-309.
6. Paulovicova, A., U. El-Ayaan, and Y. Fukuda, *Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of two five-coordinate ternary copper(II) complexes containing acetylacetonate with 1,10-phenanthroline and 2,9-dimethyl phenanthroline.* Inorganica Chimica Acta, 2001. **321**(1-2): p. 56-62.
7. ; Available from:  
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/301817?lang=es&region=MX>.
8. Thomas, B.W., *Prevention of leakage of make gas from stack valve of a combustible gas generating set*, 1952, Google Patents.
9. Paquette, L.A., *Fundamentos de química heterocíclica / Principles of Modern Heterocyclic Chemistry*1987: Editorial Limusa S.A. De C.V.
10. Otsuki, J., T. Akasaka, and K. Araki, *Molecular switches for electron and energy transfer processes based on metal complexes.* Coordination Chemistry Reviews, 2008. **252**(1-2): p. 32-56.
11. Algar, W.R., et al., *Emerging non-traditional Förster resonance energy transfer configurations with semiconductor quantum dots: Investigations and applications.* Coordination Chemistry Reviews, (0).
12. Shahabadi, N. and M. Mahdavi, *DNA Interaction Studies of a Cobalt(II) Mixed-Ligand Complex Containing Two Intercalating Ligands: 4,7-Dimethyl-1, 10-Phenanthroline and Dipyrido[3,2-a:-c]phenazine.* ISRN Inorganic Chemistry, 2013. **2013**: p. 7.
13. McKinley, A.W., P. Lincoln, and E.M. Tuite, *Environmental effects on the photophysics of transition metal complexes with dipyrido[2,3-a:3',2'-c]phenazine (dppz) and related ligands.* Coordination Chemistry Reviews, 2011. **255**(21-22): p. 2676-2692.

14. Manbeck, G.F. and K.J. Brewer, *Photoinitiated electron collection in polyazine chromophores coupled to water reduction catalysts for solar H<sub>2</sub> production*. Coordination Chemistry Reviews, 2013. **257**(9–10): p. 1660-1675.
15. Ng, N.S., et al., *The antimicrobial properties of some copper(ii) and platinum(ii) 1,10-phenanthroline complexes*. Dalton Transactions, 2013. **42**(9): p. 3196-3209.
16. Wein, A.N., et al., *Tumor cytotoxicity of 5,6-dimethyl-1,10-phenanthroline and its corresponding gold(III) complex*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2011. **105**(5): p. 663-668.
17. Li, X.-J., et al., *Syntheses and crystal structures of tetracopper(II) complexes bridged by asymmetric N,N'-bis(substituted)oxamides: Molecular docking, DNA-binding and in vitro anticancer activity*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2013. **128**(0): p. 97-107.
18. Rao, R., A.K. Patra, and P.R. Chetana, *Synthesis, structure, DNA binding and oxidative cleavage activity of ternary (I-leucine/isoleucine) copper(II) complexes of heterocyclic bases*. Polyhedron, 2008. **27**(5): p. 1343-1352.
19. Hirohama, T., et al., *Copper(II) complexes of 1,10-phenanthroline-derived ligands: Studies on DNA binding properties and nuclease activity*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2005. **99**(5): p. 1205-1219.
20. Becco, L., et al., *New achievements on biological aspects of copper complexes Casiopeínas®: Interaction with DNA and proteins and anti-Trypanosoma cruzi activity*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2012. **109**(0): p. 49-56.
21. Gutiérrez, A.G., et al., *Copper(II) mixed chelate compounds induce apoptosis through reactive oxygen species in neuroblastoma cell line CHP-212*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2013. **126**(0): p. 17-25.
22. Pivetta, T., et al., *Mixed-1,10-phenanthroline–Cu(II) complexes: Synthesis, cytotoxic activity versus hematological and solid tumor cells and complex formation equilibria with glutathione*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2012. **114**(0): p. 28-37.
23. García-Ramos, J.C., et al., *A new kind of intermolecular stacking interaction between copper (II) mixed chelate complex (Casiopeína III-ia) and adenine*. Polyhedron, 2011. **30**(16): p. 2697-2703.
24. Chang, R., *Química*. 9na ed, ed. McGrawHill.
25. Raney-Canham, G., ed. *Química inorgánica descriptiva*. Pearson Educación; segunda ed. 2000.
26. Cotton, F.A., G. Wilkinson, and C.A.G. Ferrer, *Química inorgánica avanzada* 2006: Editorial Limusa S.A. De C.V.

27. Huheey, J.E., *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad* 4ta edición Alfaomega ed2005.
28. Shriver, D.F., P.W. Atkins, and C.H. Langford, *Química inorgánica*1998: Reverté.
29. Silverstein, R.M., T.C. Morrill, and G.C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds [By] Robert M. Silverstein, G. Clayton Bassler [And] Terence C. Morrill*1974: Wiley.
30. McMurry, J., *Química orgánica*2008: Cengage Learning.
31. Sintetizada por Q. Ana Luisa Alonso Saenz en el laboratorio 210. Departamento de Química Inorgánica