



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“Efecto de la modificación del sustituyente del anillo  
aromático en ligantes tipo salfen y sus compuestos de  
coordinación con Ni(II)”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUIMICA**

**PRESENTA**

**ARELI SILVA BECERRIL**



**MÉXICO, D.F.**

**2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** DRA. LENA RUIZ AZUARA  
**VOCAL:** DRA. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM  
**SECRETARIO:** DRA. CLAUDIA PAOLA GOMEZ-TAGLE CHÁVEZ  
**1er. SUPLENTE:** DR. CARLOS FEDERICO BUNGE MOLINA  
**2° SUPLENTE:** DR. JUAN CARLOS GARCÍA RAMOS

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

LABORATORIO 210. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y  
NUCLEAR. EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

**ASESOR DEL TEMA:**

---

DRA. LENA RUIZ AZUARA

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

DR. JUAN CARLOS GARCÍA RAMOS

**SUSTENTANTE:**

---

ARELI SILVA BECERRIL

Tabla de contenido .....	3
RESUMEN.....	5
ABREVIATURAS .....	6
HIPÓTESIS .....	8
OBJETIVO .....	8
OBJETIVOS PARTICULARES.....	8
Capítulo 1. Antecedentes .....	9
1.1.    Níquel .....	10
1.2.    Bases de Schiff .....	12
1.3.    Aplicaciones de las bases de Schiff .....	13
1.4.    Ligantes tipo salfen.....	16
1.5.    Compuestos de coordinación con bases de Schiff .....	18
1.5.1.    Compuestos Nisalfen.....	18
1.5.2.    Compuestos Nisalen .....	20
Capítulo 2. Síntesis de ligantes tipo salfen y sus compuestos de coordinación con Ni <sup>II</sup> .....	22
2.1.    Reactivos y materiales.....	23
2.2.    Método general de síntesis .....	23
2.3.    Síntesis de ligantes y compuestos de Ni <sup>II</sup> .....	25
Capítulo 3. Instrumentos y métodos empleados en la caracterización. ....	28
Capítulo 4. Resultados y discusión. Caracterización de ligantes y compuestos de coordinación de Ni <sup>II</sup> . ....	31
4. Caracterización .....	32
4.1.    Espectroscopia infrarroja. ....	34
4.2.    Análisis elemental.....	39
4.3.    Espectroscopia de UV-vis .....	40
4.4.    Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	47
4.4.1.    Resonancia Magnética Nuclear <sup>1</sup> H.....	48
4.4.2.    Resonancia Magnética Nuclear <sup>13</sup> C .....	53

4.4.3.	Resonancia Magnética Nuclear COSY y HSQC .....	56
4.5.	Susceptibilidad magnética.....	58
4.6.	Difracción de rayos X.....	61
	Sistemas cristalinos.....	66
	Sistemas tipo salen.....	72
4.7.	Espectrometría de masas (CG-EM) .....	77
4.8.	Efecto del sustituyente del anillo aromático en las propiedades de los compuestos.....	81
<b>Capítulo 5.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>88</b>
<b>Capítulo 6.</b>	<b>Perspectivas.....</b>	<b>90</b>
<b>Capítulo 7.</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>91</b>
<b>Capítulo 8.</b>	<b>Anexos.....</b>	<b>95</b>
I.	Espectros de infrarrojo.....	95
II.	Espectros de UV-Vis en disolución.....	102
III.	Espectros de UV-Vis en estado sólido .....	108
IV.	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H .....	108
	Espectros de RMN- <sup>13</sup> C .....	112
	Espectros de COSY .....	115
	Espectros de HSQC.....	118
V.	Datos cristalográficos.....	119
VI.	Espectrometrías de masa.....	125

## RESUMEN

Las bases de Schiff y sus compuestos metálicos se han estudiado ampliamente debido a que poseen diversas propiedades, entre ellas, el catalizar reacciones de oxigenación, hidrólisis, electro-reducción y descomposición.

Los ligantes tipo salfen son compuestos derivados de bases de Schiff que poseen dos átomos de oxígeno y nitrógeno capaces de coordinarse de manera tetradentada **a metales con orbitales "d" vacíos** ( $N_2O_2$ ).

En este trabajo se realiza la síntesis de una familia de compuestos de coordinación de  $Ni^{II}$  con ligantes tipo salfen, variando la posición cinco del anillo aromático con grupos electrodonadores y electroattractores, evaluando con ello, el efecto estérico y electrónico al modificar el grupo sustituyente.

La síntesis de los ligantes se realiza a partir de la condensación del aldehído sustituido en la posición cinco y de o-fenilendiamina. Una vez sintetizado y purificado el ligante, se hace reaccionar con acetato de níquel(II) para obtener el compuesto de coordinación, realizando la caracterización con espectroscopia de infrarrojo y UV-Visible, RMN monodimensional ( $^{13}C$  y  $^1H$ ) y bidimensional (HSQC y COSY), análisis elemental, espectrometría de masas, susceptibilidad magnética y difracción de rayos X de monocristal.

## ABREVIATURAS

KBr: Bromuro de potasio

M: molaridad

**$\Delta E$** : Diferencia de energía

$\Delta_{C.P.}$ : Desdoblamiento del campo cristalino para compuestos con geometría cuadrada

UV-Vis: Intervalo del espectro que va desde el ultravioleta hasta la región del espectro visible

IR: infrarrojo

T: Temperatura

P: Presión

$\epsilon$ : Coeficiente de absortividad molar

$\lambda$  : Longitud de onda

nm: nanómetros

kDa: kilodalton

$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ : Acetato de níquel(II) tetrahidratado

HSQC: Heteronuclear Simple Quantum Coherence

COSY: Correlated Spectroscopy

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

(s): singulete

(d): doblete

(m): multiplete

d(d): doble de dobles

ppm: partes por millón

$\chi_{MM}$ : susceptibilidad magnética molar

$\chi_{corr}$ : susceptibilidad magnética corregida

$\mu_{eff}$ : momento magnético efectivo.

H: Hidrógeno

Cl: Cloro

Br: Bromo

Me: Metil

MeO: Metoxi

OH: Hidroxi

NO<sub>2</sub>: Nitro

MeCN: Acetonitrilo

CD<sub>3</sub>CN: Acetonitrilo deuterado

MeOH: Metanol

EtOH: Etanol

AcOEt: Acetato de Etilo

CHCl<sub>3</sub>: Cloroformo

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

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

DMSO: Dimetilsulfóxido

DMF: Dimetilformamida

DMF-d<sub>7</sub>: Dimetilformamida deuterada

Acetona-d<sub>6</sub>: Acetona deuterada

Å: Angström

Salfen: contracción de salicilaldehído y o-fenilendiamina

H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen: N,N'-bis(salicilaldehído)-o-fenilendiamina

5-Cl-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen: N,N'-bis(5-clorosalicilideno)-o-fenilendiamina

5-Br-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen: N,N'-bis(5-bromosalicilideno)-o-fenilendiamina

5-Me-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen: N,N'-bis(5-metilsalicilideno)-o-fenilendiamina

5-MeO-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen: N,N'-bis(5-metoxisalicilideno)-o-fenilendiamina

5-OH-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen: N,N'-bis(5-hidroxisalicilideno)-o-fenilendiamina

5-NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen: N,N'-bis(5-nitrosalicilideno)-o-fenilendiamina

Ni-sal<sub>2</sub>fen: **[N,N'-o-fenileno-bis(salicilideno)difenolato]níquel (II)**

Ni-5-Cl-sal<sub>2</sub>fen: **[N,N'-o-fenileno-bis(5-clorosalicilideno)difenolato]níquel(II)**

Ni-5-Br-sal<sub>2</sub>fen: **[N,N'-o-fenileno-bis(5-bromosalicilideno)difenolato]níquel(II)**

Ni-5-Me-sal<sub>2</sub>fen: **[N,N'-o-fenileno-bis(5-metilsalicilideno)difenolato]níquel(II)**

Ni-5-OH-sal<sub>2</sub>fen: **[N,N'-o-fenileno-bis(5-hidroxisalicilideno)difenolato]níquel(II)**

Ni-5-NO<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen: **[N,N'-o-fenileno-bis(5-nitrosalicilideno)difenolato]níquel(II)**

Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen: **N,N'-o-fenileno-bis(5-metoxisalicilideno)difenolato]níquel(II)**



## HIPÓTESIS

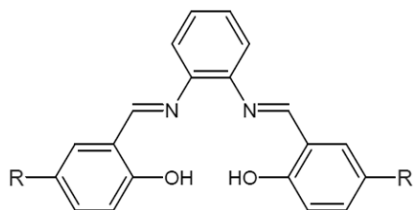
El sustituyente en la posición cinco del anillo aromático de los compuestos de tipo salfen, modificará la densidad electrónica del ión  $Ni^{II}$  cambiando sus propiedades espectroscópicas.

## OBJETIVO

Estudiar el efecto electrónico al modificar el grupo sustituyente en la posición cinco del anillo aromático (electrodonadores y electroattractores) que existe en compuestos de coordinación de  $Ni^{II}$  con ligantes tipo salfen, evaluando con ello la influencia de los mismos sobre la distribución de la densidad electrónica.

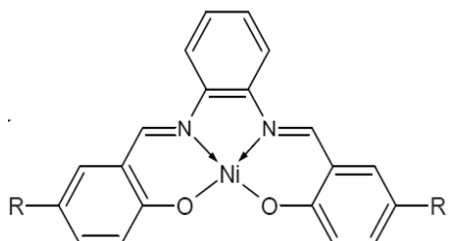
## OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar y caracterizar los ligantes **N,N'**-bis(salicilaldehído)-o-fenilendiamina ( $R-H_2sal_2fen$ ) a partir de la condensación de o-fenilendiamina y el aldehído correspondiente sustituido en la posición cinco con diversos grupos (5-Br- $H_2sal_2fen$ , 5-Cl- $H_2sal_2fen$ , 5- $NO_2$ - $H_2sal_2fen$ , 5-Me- $H_2sal_2fen$ , 5-MeO- $H_2sal_2fen$ , 5-OH- $H_2sal_2fen$  y  $H_2sal_2fen$ ).



R: Cl, Br, Me, MeO,  $NO_2$ , OH, H

- Sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación de  $Ni^{II}$  con los ligantes tipo  $R-H_2sal_2fen$  antes propuestos, empleando técnicas espectroscópicas (espectroscopia de infrarrojo y UV-Visible, RMN monodimensional ( $^{13}C$  y  $^1H$ ) y bidimensional (HSQC y COSY), análisis elemental, espectrometría de masas, susceptibilidad magnética y difracción de rayos X de monocristal.



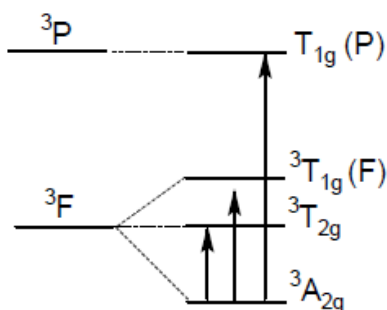
# Capítulo 1. Antecedentes

---

## 1.1. Níquel

El níquel forma un elevado número de compuestos de coordinación, en especial en su estado divalente. Los compuestos de Ni<sup>II</sup> presentan diversas geometrías, esto se debe a que posee una configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$ , con dos electrones desapareados, disponiendo de ocho electrones en dos niveles  $(t_{2g})^6 (e_g)^2$  lo que favorece la formación de compuestos octaédricos, pero también el Ni<sup>II</sup> tiende a formar compuestos tetraédricos y cuadrados planos e incluso compuestos pentacoordinados.

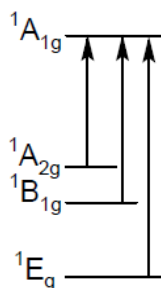
En caso de un sistema  $d^8$  en un campo octaédrico, el diagrama de Tanabe-Sugano nos muestra que existen tres transiciones permitidas por espín (figura 1.1),  ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$  y  ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ , teniendo como consecuencia en los espectros electrónicos bandas que normalmente aparecen en los intervalos de  $5,000-13,000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $11,000-20,000 \text{ cm}^{-1}$  y  $19,000-29,000 \text{ cm}^{-1}$ . Además pueden observarse otras bandas debidas a transiciones prohibidas de espín (figura 1.1), siendo la más importante entre estas últimas la transición  ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$ , que suele aparecer entre  $11,000$  y  $15,000 \text{ cm}^{-1}$  y pueden aparecer dos bandas en el intervalo  $11,000-20,000 \text{ cm}^{-1}$  por el acoplamiento espín-órbita entre los términos  ${}^1E_g$  (D) y  ${}^3T_{1g}$  (F). (1)



**Figura 1.1 Transiciones permitidas por espín geometría octaédrica (1)**

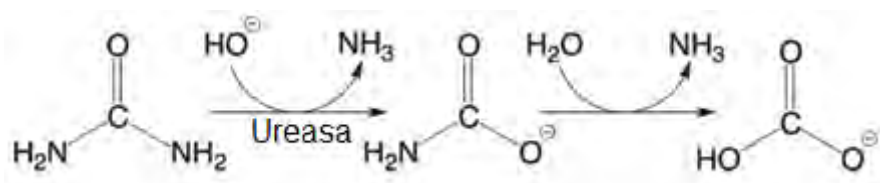
Los compuestos de coordinación Ni<sup>II</sup> con geometría cuadrada y de configuración  $d^8$  son diamagnéticos, presentan tres bandas de absorción en los espectros de UV-Vis correspondientes a tres transiciones permitidas por espín (figura 1.2).

La banda de menor energía se observa alrededor de  $16,000\text{ cm}^{-1}$  (625 nm) que corresponde a la transición  ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1A_{2g}$ , la segunda banda se observa cerca de los  $20,000\text{ cm}^{-1}$  (500 nm) que corresponde a la transición  ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1B_{1g}$ , y la última banda que puede encontrarse enmascarada por las transferencias de carga en aproximadamente  $22,000\text{ cm}^{-1}$  (454 nm) debida a la transición  ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1E_g$ . Un rasgo particular de estos compuestos de coordinación de  $\text{Ni}^{II}$  es la ausencia de bandas por debajo de los  $10,000\text{ cm}^{-1}$  (2).



**Figura 1.2 Transiciones permitidas por espín geometría cuadrado plano**

A pesar de que el estudio del níquel en el organismo de los seres humanos no se ha profundizado, se sabe que es esencial en pequeñas cantidades pero presenta un peligro para la salud cuando la absorción de éste es demasiada alta. Existen diversas enzimas que poseen como centro metálico al níquel (hidrogenasas y ureasas), las cuales se encuentran en algunas plantas. La ureasa es una hidrolasa que cataliza la hidrólisis de urea, lo que proporciona a las células amoníaco y bicarbonato (3). La reacción se presenta en la figura 1.3.

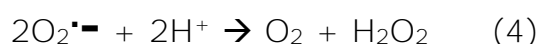


**Figura 1.3. Hidrólisis de urea (3)**

Esta enzima se encuentra en células animales y vegetales, es una proteína hexamérica que contiene dos iones  $\text{Ni}^{II}$  por cada subunidad. (3)

Otro ejemplo donde se encuentra el níquel en la naturaleza es en la NiSOD. En organismos aerobios, el anión superóxido  $O_2^{\bullet-}$  se produce a través de la reducción de un electrón del oxígeno molecular. Este radical se encuentra implicado en fenómenos de daño oxidativo relacionados con el envejecimiento. Para proporcionar una defensa celular contra el estrés oxidativo, la naturaleza utiliza la superóxido dismutasa (SOD), la cual es una metalo-enzima que cataliza la dismutación del superóxido al oxígeno molecular ( $O_2$ ) y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). (4) (5)

#### SOD

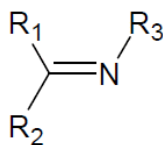


Existen diversas clases de SOD basadas en la coordinación con los aminoácidos y el sitio activo, una de ellas es la NiSOD que es una enzima hexámerica que tiene como cofactor al níquel, existiendo un átomo por monómero. La enzima tiene un peso de 80 kDa. (6)

Actualmente se conocen ocho enzimas que contienen níquel, entre ellas se encuentran la NiSOD, la acetil coenzima A sintetasa, la monóxido de carbono deshidrogenasa (CODH), la hidrogenasa, la metil coenzima reductasa (MCR) y la ureasa. (6)

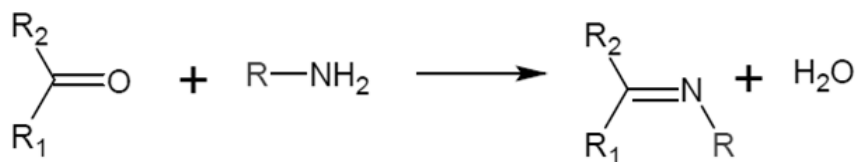
### 1.2. Bases de Schiff

Las bases de Schiff son derivados orgánicos que poseen un grupo imino o azometino con sustituyentes alquilo o arilo, con estructura general  $R_1R_2C=N-R$  (figura 1.4) (7), las cuales se obtienen al sustituir un grupo carbonilo ( $C=O$ ) por un grupo imino ( $C=N-R$ ).



**Figura 1.4. Estructura general de una base de Schiff**

La facilidad de preparación es una gran ventaja ya que ésta se realiza bajo la condensación entre un grupo carbonilo (aldehído o cetona) e iminas, o directamente amoniacó (figura 1.5) (8).



**Figura 1.5. Síntesis general de base de Schiff.**

La denominación de bases de Schiff se debe a Hugo Schiff<sup>1</sup> quien fue el primer investigador que, en 1864, utilizó este tipo de derivados orgánicos (9).

Hay un gran interés de los químicos por las bases de Schiff debido a que forman compuestos de coordinación estables con iones metálicos como Ag<sup>II</sup>, Al<sup>III</sup>, Co<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Gd<sup>III</sup>, Hg<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Pb<sup>II</sup>, Y<sup>III</sup> y Zn<sup>II</sup>, los cuales presentan diversas aplicaciones como ser catalizadores en sistemas biológicos, polímeros y colorantes. (10) (11)

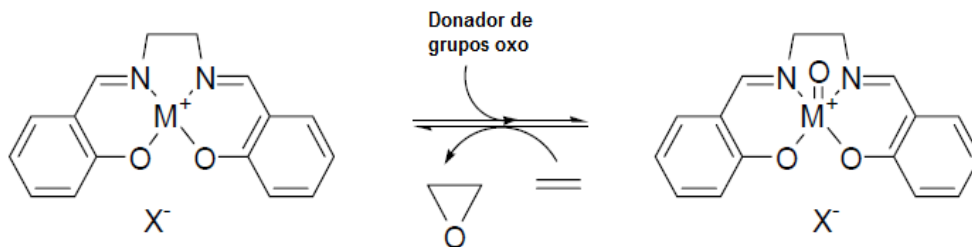
### **1.3. Aplicaciones de las bases de Schiff**

Las bases de Schiff y sus compuestos metálicos se han estudiado ampliamente debido a su potencial aplicación ya que, poseen diversas propiedades como ser catalizadores en reacciones de oxigenación, hidrólisis, electro-reducción y descomposición. Otros compuestos son utilizados como colorantes para teñir fibras de polietileno (12).

En 1990, de manera independiente, los grupos de Jacobsen y Katsuki informaron sobre la epoxidación enantioselectiva de alquenos simples utilizando catalizadores a base de compuestos de manganeso con ligantes quirales de tipo *Salen* (figura 1.6) (13).

---

<sup>1</sup>Hugo Schiff (1834-1915), químico alemán que reportó la síntesis de las ahora conocidas, bases de Schiff.

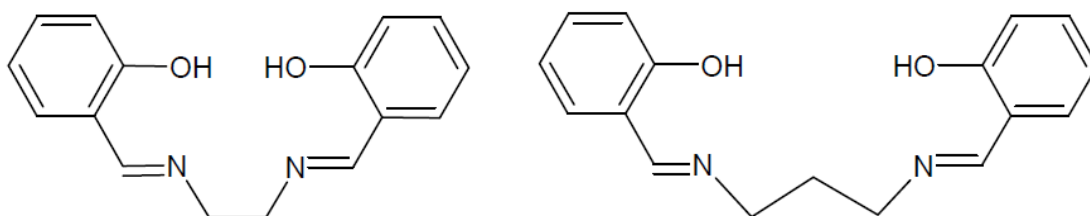


**Figura 1.6. Reacción de epoxidación en donde participan compuestos de Mn(II) con ligantes tipo salen (13)**

También se han utilizado compuestos de coordinación de  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{Ru}^{\text{III}}$  con derivados de hidroxibenzaldehído como catalizadores en la oxidación de ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona en presencia de peróxido de hidrógeno, con alta eficiencia (14).

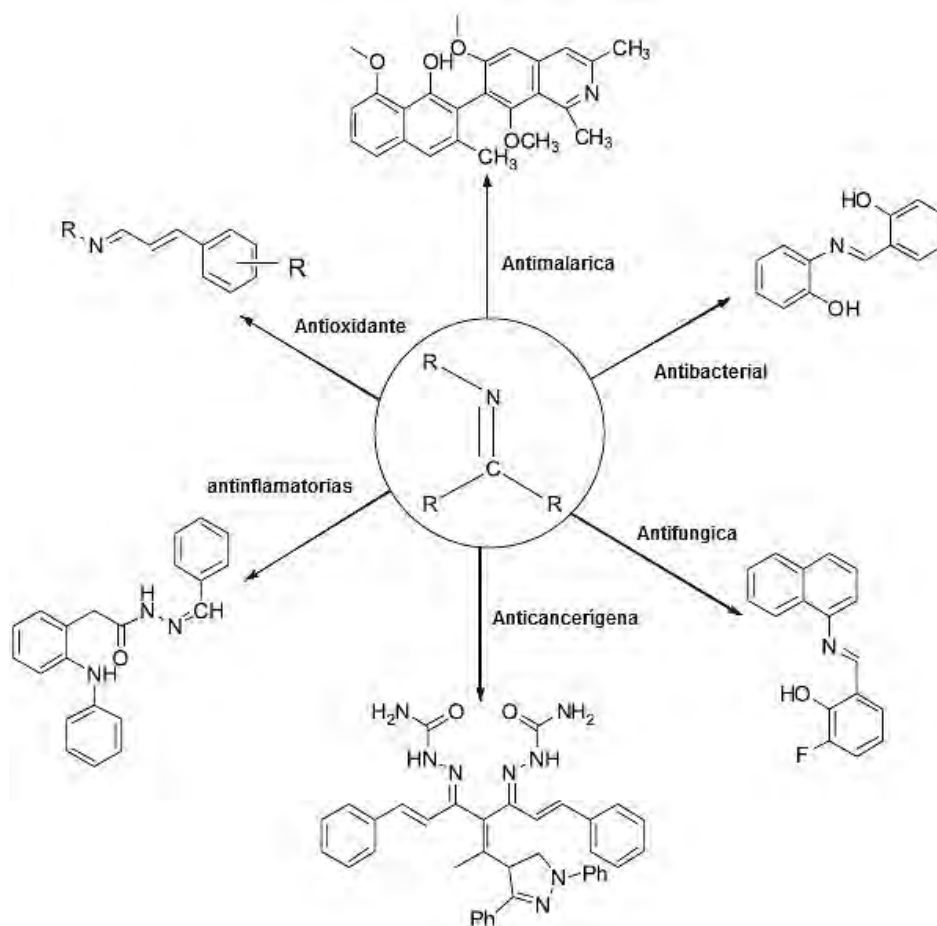
Recientemente se han realizado estudios sobre la fabricación y el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos. Las investigaciones han sugerido como nuevo semiconductor a las bases de Schiff poli-conjugadas, ya que estos materiales poseen una buena estabilidad, electroactividad y conductividad eléctrica. Las altas conjugaciones de dobles enlaces conllevan a la deslocalización de electrones a lo largo de la cadena polimérica, teniendo portadores de carga de alta movilidad. (15)

Otras investigaciones han evaluado la capacidad que tienen estos ligantes frente a ciertos lantánidos, estudios demuestran que las bases de Schiff pueden estabilizar iones lantánido debido a que, según la teoría de ácido-base duro-blando, los iones lantánidos son ácidos duros por lo que, los ligantes tipo salen pueden actuar como agentes quelatantes que son capaces de coordinarse a través del átomo de oxígeno (16). Algunas bases de Schiff derivadas de salicilaldehído con etilendiamina y propilendiamina muestran una gran afinidad de los oxígenos fenólicos frente a ciertos iones de lantánidos (La, Ga, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) lo que puede llevar al desarrollo de un método de detección y separación de los mismos (figura 1.7) (17).



**Figura 1.7. Bases de Schiff tipo H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>en y H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>tm (17)**

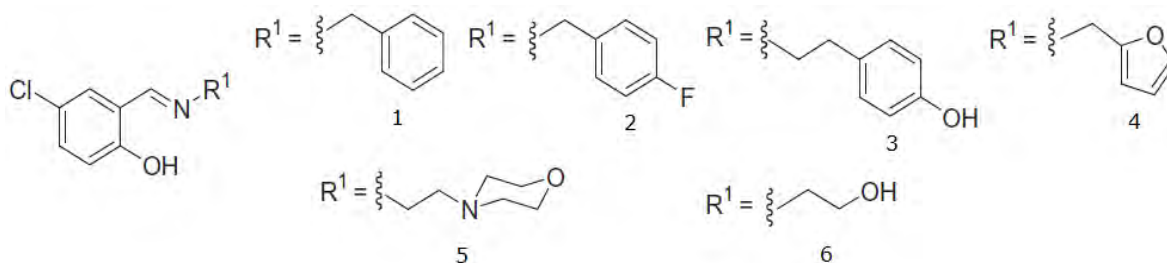
De acuerdo a la literatura, las bases de Schiff y sus derivados son una clase de compuestos con evidente importancia farmacológica, de ahí que es necesario enfocar el estudio hacia una relación estructura-actividad de las moléculas, pues muchas de ellas tienen potencial para el tratamiento de diversas enfermedades humanas. Las moléculas biológicamente activas, son conocidas por mostrar una variedad de actividades farmacológicas que pudieran ser atribuidas a la presencia del grupo imino (C=N) (figura 1.8) (18).



**Figura 1.8. Bases de Schiff farmacológicamente activas (18)**



Se ha reportado la actividad antimicrobiana de una serie de bases de Schiff derivadas de la condensación de 5-cloro-salicilaldehído y aminas primarias (figura 1.9), las cuales eran más activas contra al menos una de las especies bacterianas evaluadas (*Escherichia Coli* y *Staphylococcus aureus*). (19)



**Figura 1.9. Estructura química de algunas bases de Schiff con actividad antibacteriana (19)**

#### 1.4. Ligantes tipo salfen

Las bases de Schiff derivadas de aminas aromáticas y aldehídos tienen una amplia aplicación debido a que presentan una gran diversidad de actividades biológicas, entre las que se encuentran actividades antibacterianas, antiproliferativas, antifúngicas, antiinflamatorias, antimaláricas, antivirales y antipiréticas (11).

El equipo de Chantrapomma y colaboradores ha reportado la metodología y la estructura cristalina de algunos compuestos de tipo salfen, cuya denominación se hace por la contracción de la palabra salicilaldehído y fenilendiamina, modificando el grupo sustituyente del anillo aromático (20). La síntesis se puede llevar a cabo haciendo reaccionar un derivado de salicilaldehído con o-fenilendiamina, en etanol, a reflujo esto con el fin de aumentar el rendimiento del producto (21).

Se ha sintetizado y publicado la estructura cristalográfica de ligantes tipo salfen derivados de aldehídos y aminas aromáticas similares a las sintetizadas en este trabajo, las cuales son los ligantes 5-MeO-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen (figura 1.10) (20) y 5-Cl-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen (figura 1.11) (21) cuya posición cinco del anillo aromático procedente del salicilaldehído está sustituido con un grupo metoxi y un átomo de

cloro respectivamente, mientras que el 4-MeO-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen posee un grupo metoxi en la posición 4 del anillo aromático (figura 1.12) (22).

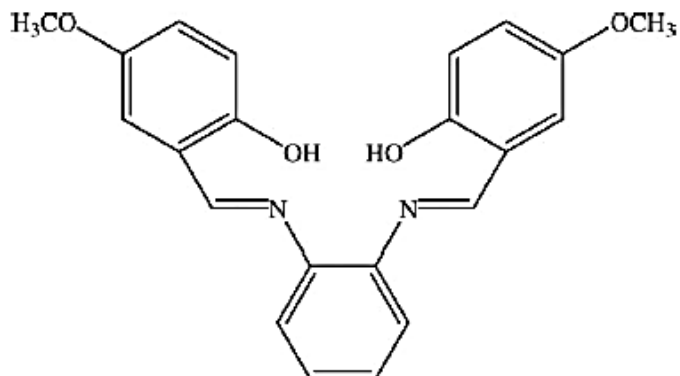


Figura 1.10. Estructura reportada del 5-MeO-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen (20)

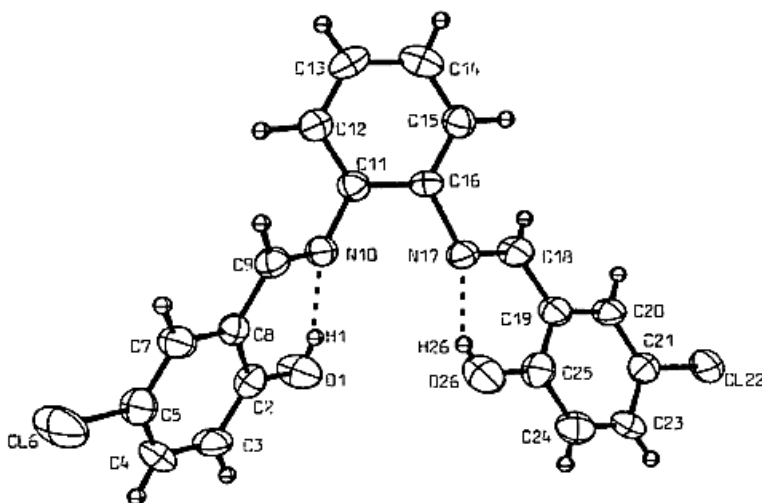


Figura 1.11. Estructura reportada del 5-Cl-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen (21)

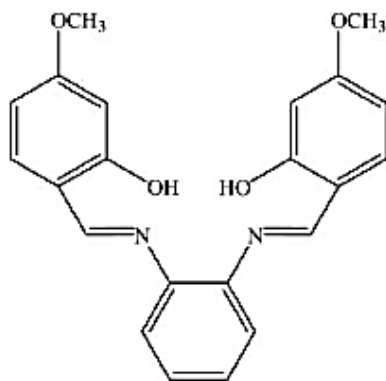


Figura 1.12. Estructura reportada del 4-MeO-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen (22)

### 1.5. Compuestos de coordinación con bases de Schiff

También se han reportado diversos compuestos, con estructuras que poseen un centro metálico que se encuentra coordinado a una base de Schiff (figura 1.13), donde los átomos de oxígeno son donadores de un par de electrones y los átomos de nitrógeno forman un enlace con el par de electrones libre, formando un compuesto con geometría cuadrada (23) (24).

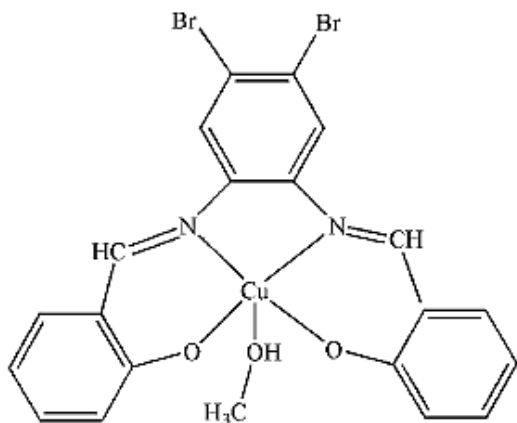
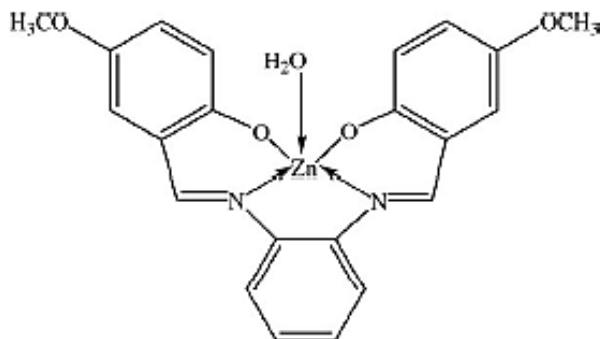


Figura 1.13. a) Estructura de un compuesto de coordinación de cobre (25)

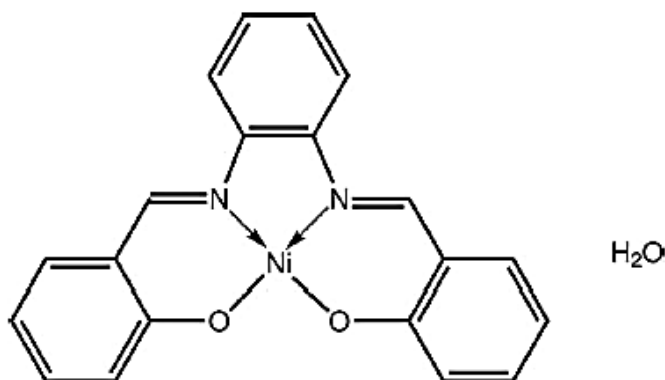


b) Estructura de un compuesto de coordinación con zinc (26)

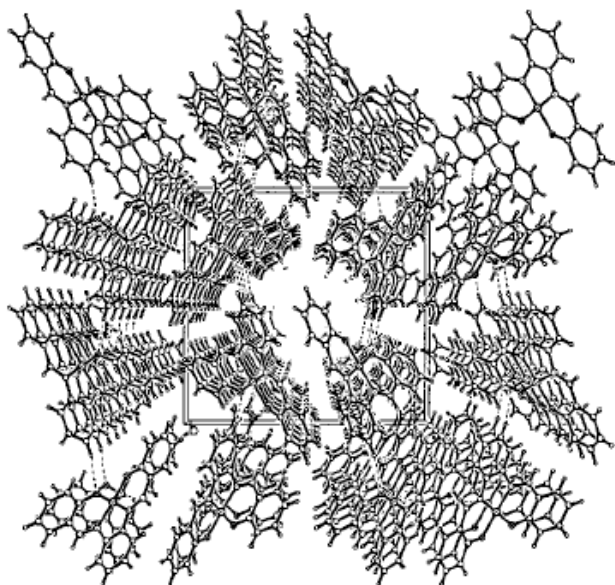
#### 1.5.1. Compuestos Nisalfen

La estructura cristalina del Nisal<sub>2</sub>fen ya ha sido reportada (23), utilizando como disolvente metanol, la síntesis se lleva a cabo mediante el siguiente procedimiento, en una solución de o-fenilendiamina en etanol se añade

salicialdehído en agitación, a reflujo durante una hora, el precipitado que se obtiene se disuelve en etanol y se añade a una solución de acetato de níquel(II) tetrahidratado bajo agitación y en reflujo durante una hora, obteniendo un precipitado color marrón con rendimiento del 85%. La geometría que adopta es cuadrada. (27) (28) En la figura 1.15 se muestra el diagrama en perspectiva de celda de Ni-sal<sub>2</sub>fen en una celda.



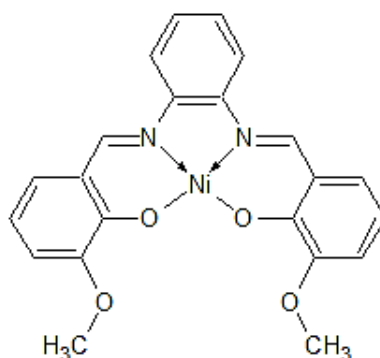
**Figura 1.14. Ejemplo de estructura de un compuesto con níquel y un ligante de tipo salfen, Ni-sal<sub>2</sub>fen (23)**



**Figura 1.15 Diagrama en perspectiva del Ni-sal<sub>2</sub>fen en una celda (28)**

Se han investigado las propiedades antineoplásicas de compuestos de níquel(II) con un ligantes tipo salfen que cuentan con un grupo metoxi como sustituyente

en las cuatro posiciones posibles del anillo aromático procedente del salicilaldehído. En un estudio realizado ante diferentes líneas celulares, el compuesto que presentó mayor actividad frente a células tipo Burkitt (BJAB) y células precursoras de células B humanas (NALM-6) es aquel cuya posición tres del anillo aromático procedente del salicilaldehído, se encuentra sustituida (Figura 1.16), por lo que  $[\text{Ni(II)}(\text{3-OMe-salfen})]$  constituye un compuesto prometedor contra el cáncer en líneas celulares resistentes a los medicamentos debido a que poseen altos niveles de inducción de la apoptosis en las células de leucemia y linfoma. (29)



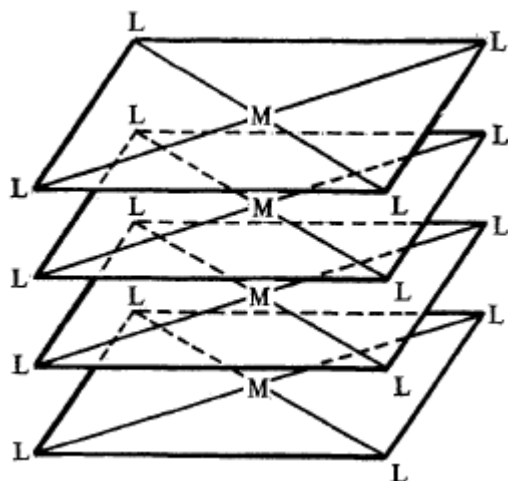
**Figura 1.16. Compuesto Ni-3-MeO-sal<sub>2</sub>fen (29)**

### **1.5.2. Compuestos Nisalen**

Los ligantes tipo salen son bases de Schiff que se obtienen al condensar dos equivalentes de salicilaldehído con un equivalente de etilendiamina, poseen cuatro sitios de coordinación ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ) y son análogos a los ligantes tipo salfen, por lo que sus compuestos de coordinación se obtienen de manera similar a los Nisal<sub>2</sub>fen.

La estructura del compuesto Nisalen presenta interacciones metal-metal que se denominan de tipo dímero centrosimétrico. Estas interacciones fueron estudiadas en 1972 por Thomas T. (30) en diferentes compuestos de coordinación de níquel(II), paladio(II) y platino(II) variando el tipo de ligantes (figura 1.17). Existen dos tipos de interacción metal-metal, la primera es de tipo dímero centrosimétrico que se genera por el apilamiento de las unidades monoméricas planas o casi planas una encima de la otra y se limitan a compuestos cuyo metal posea una configuración  $d^8$ . La diferencia entre la otra

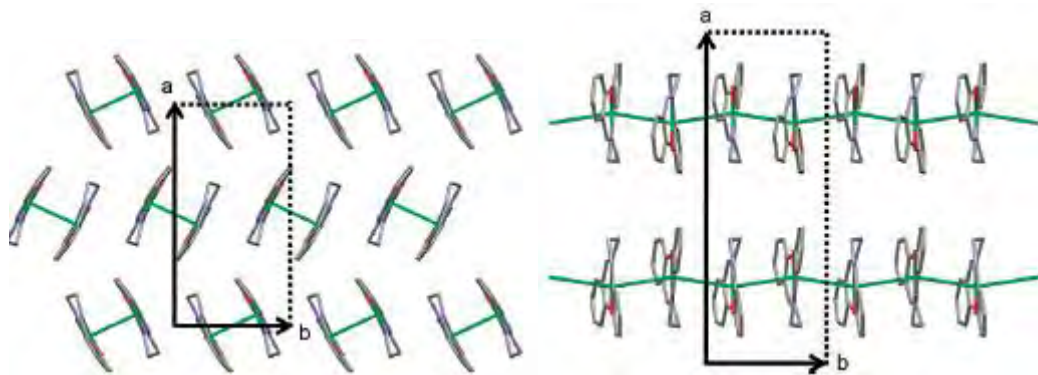
interacción es que la estabilización se produce con un arreglo de interacciones infinitas metal-metal formando cadenas de unidades monoméricas, generando las interacciones de tipo cadena. La razón por la preferencia a alguna de ellas sigue siendo poco clara aunque se requiere que el ambiente químico del metal sea plano o casi plano para que se lleven a cabo. (30)



**Figura 1.17. Arreglo entre unidades monoméricas para generar interacciones metal-metal (30)**

Las distancias metal-metal para estos compuestos de níquel son de 3.19-3.23 Å y parecen estar determinadas, principalmente, por las repulsiones entre ligandos (31) (30).

El compuesto Nisalen presenta estas interacciones de tipo dímero centro simétricos con distancias Ni-Ni de 3.15 a 3.20 Å, la geometría cuadrada plana y la configuración electrónica  $d^8$  del metal le permite tener estas interacciones metal-metal (figura 1.18).



**Figura 1.18. Interacciones Ni-Ni en el compuesto de coordinación Nisalen en estado sólido (31)**

## Capítulo 2. Síntesis de ligantes tipo salfen y sus compuestos de coordinación con Ni<sup>II</sup>

---

## 2. Parte experimental

### 2.1. Reactivos y materiales

La síntesis de los compuestos así como su caracterización e interacción se llevaron a cabo bajo condiciones ambientales (T y P).

La sal de acetato de níquel (II) tetrahidratada y los compuestos 2-hidroxi-5-metoxibenzaldehído, 2-hidroxi-5-metilbenzaldehído, 2-hidroxi-5-nitrobenzaldehído, 2-hidroxi-5-clorobenzaldehído, 2,5-dihidroxibenzaldehído y 2-hidroxi-5-bromobenzaldehído fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, la 1,2-fenilendiamina se adquirió de Merck. Los disolventes empleados fueron adquiridos de la Distribuidora Química Alvi. La pureza de las sustancias es grado reactivo y se utilizó sin purificación previa.

### 2.2. Método general de síntesis

Para la síntesis de los ligantes se utilizó o-fenilendiamina diluida en un disolvente adecuado y el salicilaldehído correspondiente sustituido, en una reacción 1: 2 con agitación constante. Para la síntesis de los compuestos de Ni<sup>II</sup> se utilizó el ligante tipo salfen previamente obtenido y acetato de níquel tetrahidratado en metanol en una reacción 1:1. En la figura 2.1 se muestra la síntesis general del compuesto.

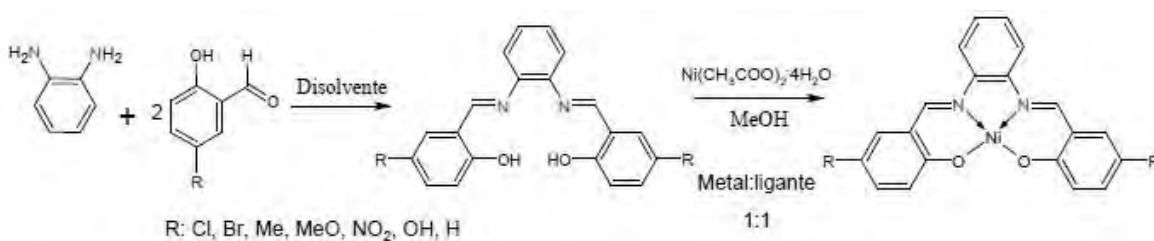
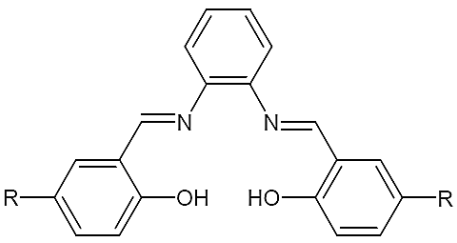


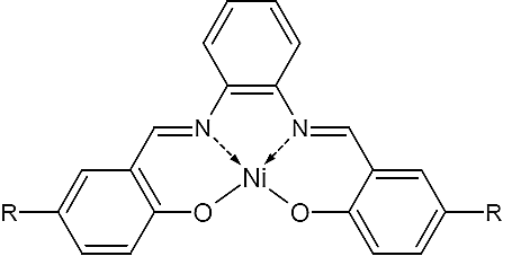
Figura 2.1 Método general de síntesis

En la tabla 2.1 se muestra la conformación de los ligantes y del compuesto de coordinación obtenido así como su abreviatura.



**Tabla 2.1 Ligantes y compuestos de coordinación. Abreviaturas**

Ligante	Abreviatura
	R = H                  H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen
	R = Cl                  5-Cl-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen
	R = Br                  5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen
	R = CH <sub>3</sub> 5-Me-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen
	R = O-CH <sub>3</sub> 5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen
	R = OH                  5-OH-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen
	R = NO <sub>2</sub> 5- NO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen

Compuesto	Abreviatura
	R = H                  Ni-sal <sub>2</sub> fen
	R = Cl                  Ni-5-Cl-sal <sub>2</sub> fen
	R = Br                  Ni-5-Br-sal <sub>2</sub> fen
	R = CH <sub>3</sub> Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen
	R = O-CH <sub>3</sub> Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen
	R = OH                  Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen
	R = NO <sub>2</sub> Ni-5- NO <sub>2</sub> -sal <sub>2</sub> fen

## 2.3. Síntesis de ligandos y compuestos de Ni<sup>II</sup>

### 2.3.1. Síntesis de ligante 5-Cl-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen.

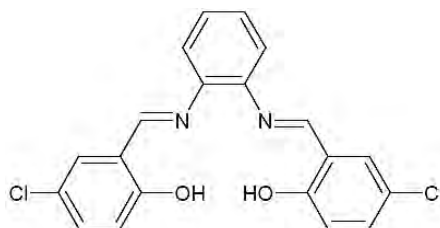


Figura 2.2 Ligante 5-Cl-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen

Para la síntesis de este ligante se realizó la siguiente reacción 2: 1

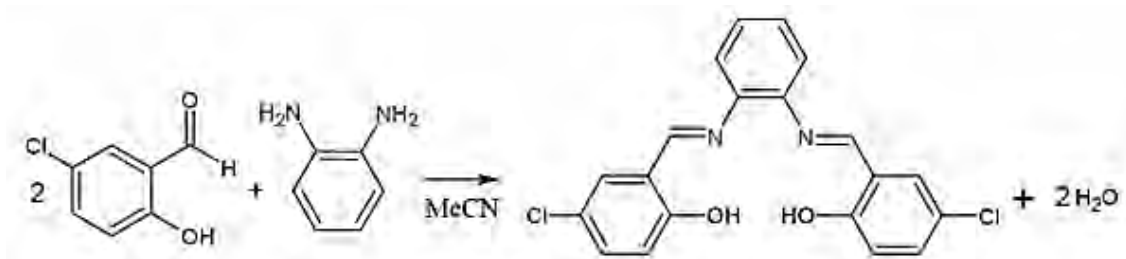


Figura 2.3 Síntesis ligante 5-Cl-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen

- Reactivos: 5-Cl-salicilaldehído  
O-fenilendiamina
- Disolvente: Acetonitrilo

Procedimiento:

Se disolvió 28.68 mmol de 5-Cl-salicilaldehído en 100 mL de acetonitrilo, posteriormente se agregaron 13.13 mmol de o-fenilendiamina en agitación constante, al terminar la adición se dejó la mezcla de reacción en agitación durante 10 minutos. Se observó un precipitado naranja que se filtró, después se llevó a cabo la recristalización en acetonitrilo caliente que se dejó evaporar durante varios días, al final se obtuvo un polvo color naranja cuyo rendimiento fue del 71.2 %.

El ligante es soluble en diclorometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida y en menor grado en acetonitrilo caliente, cloroformo, éter etílico y acetona.

El análisis elemental teórico (experimental) es %C: 62.45 (62.25) %H: 3.66 (3.19) %N: 7.27 (8.04) cuya fórmula mínima corresponde a C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### 2.3.2. Síntesis del compuesto Ni-5-Cl-sal<sub>2</sub>fen

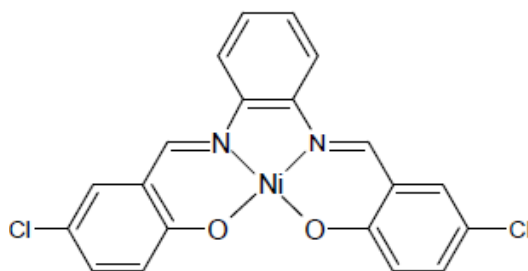


Figura 2.4 Compuesto Ni-5-Cl-sal<sub>2</sub>fen

Para la síntesis de este compuesto se realizó la reacción entre el ligante y acetato de níquel en una reacción de estequiometría 1: 1.

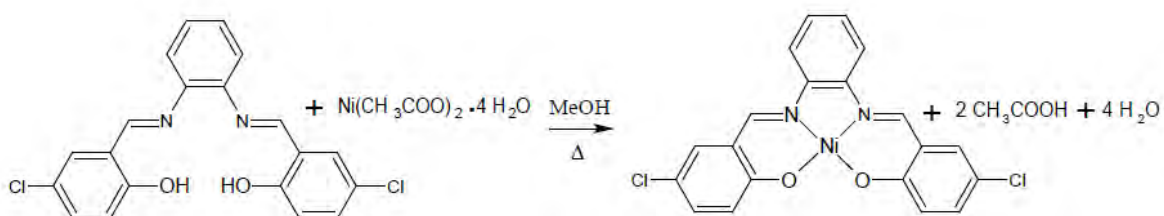


Figura 2.5 Síntesis del compuesto Ni-5-Cl-sal<sub>2</sub>fen

- Reactivos: Ligante 5-Cl-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen  
Acetato de níquel tetrahidratado
- Disolvente: Metanol

Procedimiento:

Se disolvió 1.12 mmol de acetato de níquel en metanol con agitación constante y calentamiento suave (~50°C), por otro lado se disolvió 1.48 mmol del ligante 5-Cl-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen (obtenido en la reacción previa) y se disolvió en metanol con agitación constante y calentamiento suave. El ligante se adicionó lentamente a la solución de níquel bajo agitación, inmediatamente se obtuvo un precipitado color rojo, el cual se lavó y filtró.

Rendimiento: 67.0%

El Ni-5-Cl-sal<sub>2</sub>fen es soluble en dimetilsulfóxido, dimetilformamida y en menor grado en acetonitrilo, metanol, cloroformo y tolueno.

El análisis elemental teórico (experimental) es %C: 54.35 (55.59) %H: 2.73 (2.28) y %N: 6.33 (7.16) cuya fórmula mínima corresponde a NiC<sub>20</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

El compuesto de coordinación es un polvo color rojizo.

El procedimiento es muy similar para el resto de los ligantes y sus compuestos de coordinación. La cantidad de reactivos es la necesaria para obtener 1 mmol de producto. Los disolventes de reacción cambian debido a la solubilidad de los mismos reactivos, en la tabla 2.2 se presenta el color del producto obtenido además de los disolventes y rendimientos de reacción, el ligante H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen fue proporcionado por el laboratorio 210.

La síntesis del compuesto Ni-5-NO<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen se llevó a cabo de manera diferente, pues se colocó la mezcla en un reflujo de 72 horas, añadiendo 0.63 mL de trietilamina. El pH de las aguas madres fue de 7.

Tabla 2.2 Características generales de las reacciones			
Compuesto	Disolvente(s) de reacción	Rendimiento de reacción %	Color del producto
5-Cl-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	MeCN	71.2	Naranja
Ni-5-Cl-sal <sub>2</sub> fen	MeOH	67.0	Rojo
5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	MeCN	62.0	Naranja
Ni-5-Br-sal <sub>2</sub> fen	MeOH	88.0	Naranja
5-Me-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	MeCN	79.5	Naranja
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	MeOH	79.5	Vino
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Hexano	80.0	Naranja
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	MeOH/Acetona	86.7	Vino
5-OH-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	EtOH/MeCN	75.7	Rojo
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	MeOH/AcOEt	86.6	Vino
5-NO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Acetona	79.9	Naranja
Ni-5-NO <sub>2</sub> -sal <sub>2</sub> fen	MeOH/Acetona	93.3	Naranja
H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Proporcionado por el laboratorio 210		Naranja
Ni-sal <sub>2</sub> fen	MeOH/CHCl <sub>3</sub>	87.2	Vino

## Capítulo 3. Instrumentos y métodos empleados en la caracterización.

---

### **3. Instrumentos y métodos empleados en la caracterización.**

Para la caracterización de los compuestos se utilizaron los siguientes instrumentos o aparatos.

#### **3.1. Puntos de fusión**

Para obtener el punto de fusión se utilizó un aparato Mel-Temp Electrothermal con un termómetro con un intervalo de temperaturas  $-0^{\circ}\text{C}$  a  $400^{\circ}\text{C}$ . Las muestras se colocaron en capilares y se empleó una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### **3.2. Análisis elemental**

Las muestras se enviaron a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) donde se utilizó un analizador elemental Perkin Elmer 2400 para CHNS.

#### **3.3. Espectroscopia de infrarrojo**

Se utilizó un espectrofotómetro de FT-IR Spectrum 320 Nicolet AVATAR en el intervalo de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Las pastillas se prepararon moliendo una pequeña cantidad de muestra con KBr grado espectroscópico, hasta obtener una pastilla delgada y transparente para obtener el espectro de infrarrojo. Los datos fueron tratados con el programa EZ OMIC para Windows.

#### **3.4. Espectroscopia de UV-Visible**

Se utilizó un espectrofotómetro de UV-Visible modelo GENESYS THERMO SCIENTIFIC de arreglos de diodos con un intervalo  $100\text{ nm}$  a  $1100\text{ nm}$ . Para obtener los espectros, se realizaron disoluciones de las muestras con concentración de  $10^{-3}\text{ M}$  (disolución A) en DMSO, posteriormente se realizaron diluciones agregando  $100\text{ }\mu\text{L}$  de la disolución A con  $900\text{ }\mu\text{L}$  de DMSO, así hasta llegar a los  $900\text{ }\mu\text{L}$  de la disolución A añadiendo  $100\text{ }\mu\text{L}$  de DMSO para completar un  $1\text{ mL}$ . Se procedió a obtener los espectros de UV-Vis en un intervalo de  $0$ - $900\text{ nm}$ , en una celda de cuarzo a temperatura constante de  $25^{\circ}\text{C}$ .

Para el método de reflectancia difusa se utilizó un equipo CARY VARIAN con un intervalo de 100-2,500 nm. Las muestras se sitúan en un mosaico blanco previamente pulverizadas, se les colocan un portaobjetos de vidrio con cinta adhesiva, usando un mosaico blanco con un portaobjetos como blanco.

### **3.5. RMN monodimensional ( $^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}$ ) y bidimensional (HSQC y COSY)**

Se prepararon y se enviaron a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) utilizando un espectrómetro de RMN de 7.2 T Marca Varian Modelo UnityInova de 400 MHz.

### **3.6. Susceptibilidad magnética**

Las susceptibilidades magnéticas se determinaron con una balanza magnética Sherwood Scientific Cambridge UK con una constante  $C = 0.9980$  a una temperatura de  $27^\circ\text{C}$  (300.15 K) por el método de Gouy. Todas las muestras fueron medidas en sólido.

### **3.7. Espectrometría de masas**

Las muestras se enviaron a la unidad Bio-USAI, se tomaron aproximadamente 5 mg de las muestras para analizar en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, las muestras se disolvieron en disolventes volátiles y se inyectaron en un cromatógrafo de líquidos, con ello se obtuvieron los espectrometrías de masas de los compuestos.

### **3.8. Difracción de rayos x de monocristal**

Las muestras se solubilizaron en un disolvente tal que ellas fueran altamente solubles hasta lograr una solución saturada, que se dejó evaporar varios días para obtener cristales de cada compuesto. Posteriormente, los monocristales obtenidos se enviaron a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) utilizando un difractor de rayos X-monocristal Gemini (radiación de cobre y molibdeno) con detector Atlas de 135 mm de área activa, equipado con un sistema de baja temperatura (Cryojet), colimadores de 0.3, 0.5 Y 0.8 mm para cada radiación. Las estructuras fueron generadas por el programa Mercury para Windows.

Capítulo 4. Resultados y  
discusión. Caracterización de  
ligantes y compuestos de  
coordinación de Ni<sup>II</sup>.

---



#### 4. Caracterización

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de una familia de compuestos de tipo salfen cuya posición cinco del anillo aromático ha sido sustituida. En total se sintetizaron y caracterizaron siete ligantes y siete compuestos de coordinación utilizando las siguientes técnicas espectroscópicas:

- Espectroscopia de infrarrojo
- Análisis elemental
- Espectroscopia de UV-Visible
- Espectroscopia de UV-Visible en estado sólido
- RMN monodimensional ( $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ )
- RMN bidimensional (HSQC y COSY)
- Espectrometría de masas
- Difracción de rayos x de monocristal

Los ligantes presentan tonalidades naranjas mientras que los compuestos de coordinación poseen tonos rojizos aunque algunos tienden a un color naranja más intenso en comparación con sus ligantes. En la tabla 4.1 se presenta un resumen de las características de todos los compuestos, junto con sus puntos de fusión, que se obtuvieron con un Mel-Temp 3.0 Electrothermal.

Los ligantes muestran puntos de fusión menores a  $250^\circ\text{C}$  mientras que los compuestos de coordinación presentan puntos de fusión mayores a  $300^\circ\text{C}$  aunque algunos no se pudieron obtener debido a la resolución del instrumento (presentaban valores mayores a  $395^\circ\text{C}$ ).

**Tabla 4.0 Características generales**

Compuesto	Soluble en:	Color	Punto de fusión (°C)
5-Cl-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , DMSO, DMF	Naranja	200-202
Ni-5-Cl-sal <sub>2</sub> fen	DMSO, DMF	Rojo	>395
5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Acetona, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> , AcOEt, hexano y DMSO	Naranja	200-202
Ni-5-Br-sal <sub>2</sub> fen	DMSO y en menor grado CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , hexano y DMF	Naranja	379-380
5-Me-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Acetona, MeCN, AcOEt, MeOH, Hexano, CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , DMF, Tolueno	Naranja	96-98
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	DMSO, DMF, Hexano, CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Isopropanol	Vino	380-382
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Acetona, AcOEt, hexano, EtOH, MeCN, DMSO y CHCl <sub>3</sub>	Naranja	136-138
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	Hexano, DMSO y acetona	Vino	338-340
5-OH-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	EtOH, MeOH y acetona	Rojo	210-212
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	DMSO, DMF	Vino	340-342
5-NO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Acetona, DMSO y MeCN	Naranja	244-246
Ni-5-NO <sub>2</sub> -sal <sub>2</sub> fen	Hexano, DMSO caliente y EtOH	Naranja	>395
H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	DMSO, MeCN y CHCl <sub>3</sub>	Naranja	128-130
Ni-sal <sub>2</sub> fen	DMSO, CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , MeCN, Acetona	Vino	>395

#### 4.1. Espectroscopia infrarroja.

Si a una molécula se le hace incidir una luz infrarroja y esta energía tiene la longitud de onda necesaria para realizar la transición entre los niveles de vibración desde el estado fundamental de esa molécula, la absorción de esta energía provoca la aparición de señales características asociadas a los enlaces, en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

La caracterización mediante espectroscopia infrarroja es muy útil para los compuestos tipo salfen ya que presentan enlaces característicos cuyas vibraciones se observan en esta región del espectro electromagnético, además de que es posible comparar el desplazamiento que ocurre en las bandas características de los ligantes, dependiendo del sustituyente. Las bandas se asignaron con ayuda de artículos donde se sintetizaron ligantes y compuestos de coordinación iguales o muy similares en estructura (32) (33).

En la figura 4.1.1 se muestra el espectro de infrarrojo de 5-Br-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen, en él se observan las bandas principales para la identificación de estos compuestos, la banda asociada a la vibración del enlace C=N alrededor de 1614 cm<sup>-1</sup>, también se observa la banda asociada al enlace C-O en 1273 cm<sup>-1</sup> y la banda asociada a los enlaces C=C provenientes de los anillos aromáticos en 1550 y 1473 cm<sup>-1</sup>. En la figura 4.1.2 se muestra el espectro de infrarrojo del Ni-5-Br-sal<sub>2</sub>fen, en el cual se observa desplazada la banda asociada al enlace C-O, hacia mayores números de onda mientras que la banda asociada al enlace C=N se encuentra desplazada hacia menores números de onda respecto al espectro del ligante libre, lo que nos indica que se requiere una mayor energía para hacer vibrar al enlace C-O y de manera opuesta, se requiere de una menor energía para hacer vibrar al enlace C=N. El desplazamiento de las bandas entre el ligante y el compuesto de coordinación nos indica que el ligante se está coordinando al metal.

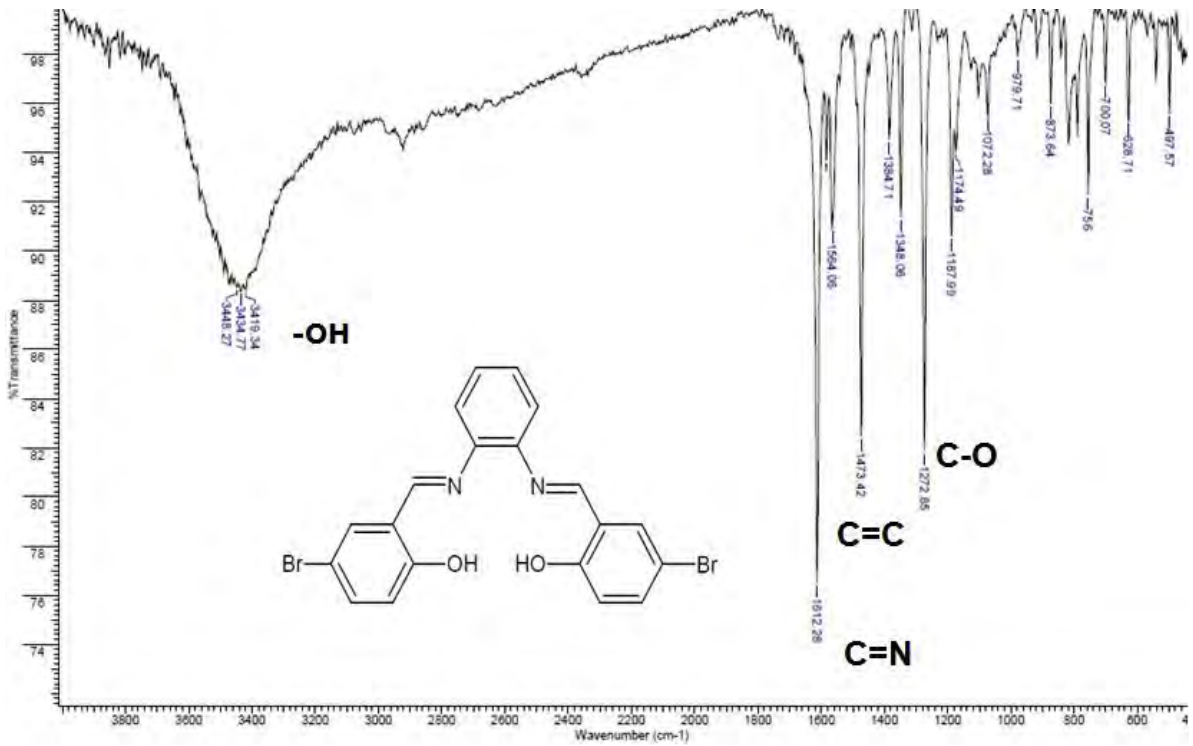


Figura 4.1.1 Espectro de infrarrojo de 5-Br-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

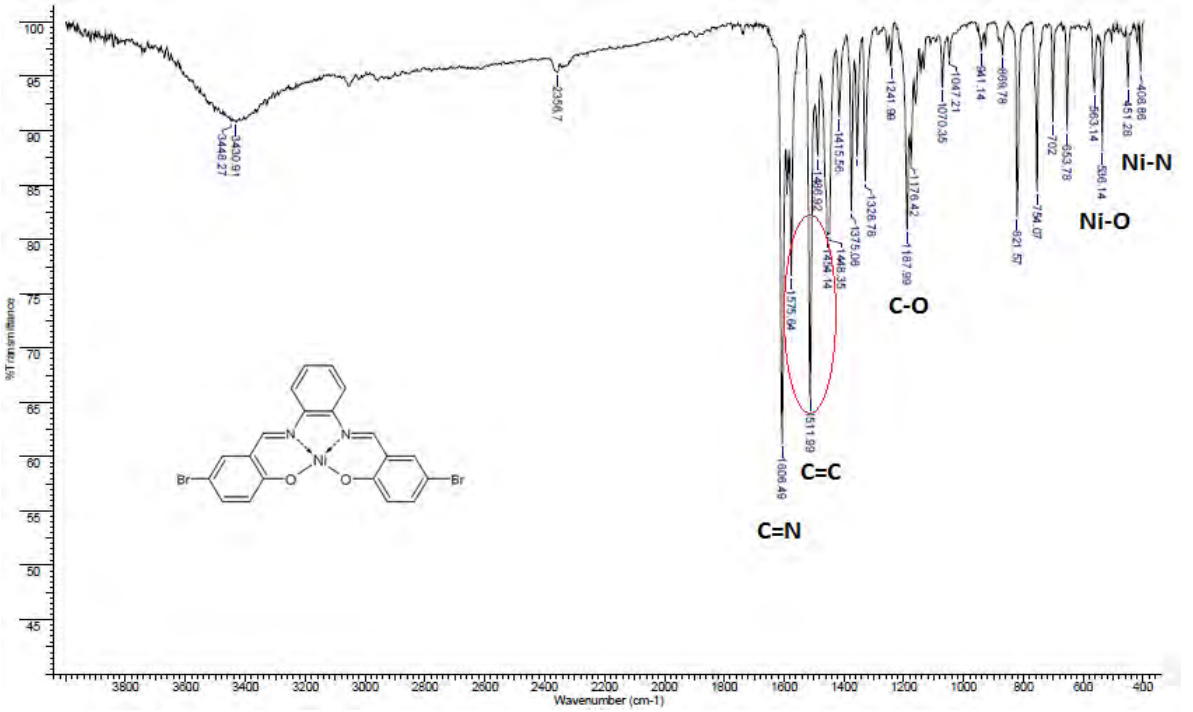


Figura 4.1.2 Espectro de infrarrojo de Ni-5-Br-sal<sub>2</sub>fen

En la tabla 4.1 se indican las frecuencias de absorción características de los compuestos asociadas a las vibraciones más importantes, las cuales son  $\nu(\text{O-H})$ ,  $\nu(\text{C=N})$ ,  $\nu(\text{C=C})$  y  $\nu(\text{C-O})$ . El siguiente análisis se realiza comparando estas bandas entre los ligantes y sus compuestos de coordinación, además de observar la diferencia que existe entre los ligantes.

- Banda de vibración de tensión del grupo O-H,  $\nu(\text{O-H})$ : aparece como una banda ancha en la región de  $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  que presentan los enlaces intermoleculares de hidrógeno en los ligantes. En los compuestos de coordinación, se pierde el hidrógeno del grupo O-H para coordinarse con el níquel, por lo que ya no se presentan estas frecuencias de vibración; la aparición de estas bandas en algunos espectros de los compuestos de coordinación, se debe a la absorción de moléculas de agua por parte del KBr.
- Banda asociada a la vibración de tensión del grupo azometino  $\nu(\text{C=N})$ : se presenta como una banda importante para la identificación de las bases de Schiff. Aparece como una banda intensa centrada en el intervalo de  $1690\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$  la cual no varía en un amplio intervalo entre los ligantes pues va desde  $1612\text{-}1618\text{ cm}^{-1}$ , pero en los compuestos de coordinación con níquel, esta banda se observa desplazada ligeramente hacia menores números de onda (alrededor de  $10\text{ cm}^{-1}$ ), lo que nos indica que la energía para hacer vibrar al enlace está aumentando, el hecho de que esta banda se esté desplazando nos confirma que el ligante se está coordinando con el metal. Para los compuestos con sustituyente  $-\text{Me}$  y  $-\text{MeO}$  la frecuencia de vibración de enlace es mayor que para los compuestos con sustituyente  $-\text{Br}$ ,  $-\text{Cl}$ . La banda entre  $1618\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  es característica de un átomo de nitrógeno en un grupo azometino de un ligante libre, cuando se ve modificada la posición de la banda hacia valores menores de números de onda con respecto a los ligantes en un rango de  $1602\text{-}1632\text{ cm}^{-1}$ , nos indica que se está llevando a cabo la coordinación del metal-ligante. (32)

- Banda asociada a la vibración del enlace C-O,  $\nu(\text{C-O})$ : esta banda es muy útil debido que al existir una variación en la longitud de onda esta puede ser asociada directamente al grupo electrodonador o electroattractor estudiado en esta serie, el intervalo asignado es de 1330-1050  $\text{cm}^{-1}$  en el cual se pueden ver de una a dos bandas intensas, las bandas de los ligantes con grupo electroattractores se encuentran a menores números de onda (1097-1273  $\text{cm}^{-1}$ ), mientras que para los grupos electrodonadores las bandas se encuentra a mayores números de onda (1275-1283  $\text{cm}^{-1}$ ). Para los compuestos de coordinación el orden creciente es el siguiente:

Ni-5-Cl-sal <sub>2</sub> fen	1190 $\text{cm}^{-1}$
Ni-sal <sub>2</sub> fen	1195 $\text{cm}^{-1}$
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	1213 $\text{cm}^{-1}$
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	1213 $\text{cm}^{-1}$
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	1220 $\text{cm}^{-1}$
Ni-5-NO <sub>2</sub> -sal <sub>2</sub> fen	1323 $\text{cm}^{-1}$
Ni-5-Br-sal <sub>2</sub> fen	1328 $\text{cm}^{-1}$

A excepción del Ni-5-Cl-sal<sub>2</sub>fen, podemos observar que para el caso de los grupos electrodonadores, la frecuencia de vibración asociada al enlace C-O se encuentra a menores números de onda con respecto a los grupos electroattractores. Esto nos indica que es necesaria una mayor energía para hacer vibrar al enlace C-O. El hecho de que se vea modificada la posición de la banda hacia mayores o menores números de onda con respecto a los ligantes nos demuestra que se está llevando a cabo la coordinación del metal-ligante. (32)

- Banda asociada a la vibración del enlace C=C  $\nu(\text{C=C})$ : se pueden observar como mínimo dos bandas hasta un máximo de cuatro bandas, en un intervalo de 1600-1450  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales van de intensas a moderadas que indican la presencia de los grupos aromáticos del ligante.

- Banda asociada a la vibración de estiramiento del enlace Ni-O y Ni-N: estas bandas son muy difíciles de caracterizar debido a que la intensidad es muy pequeña y puede confundirse con otras bandas o con la caída de la línea base. En los compuestos de coordinación la banda del enlace Ni-O aparece entre 594-492  $\text{cm}^{-1}$  mientras que la banda asociada al enlace Ni-N aparece 4967-432  $\text{cm}^{-1}$ . (32)

El compuesto Ni-OH-sal<sub>2</sub>fen puede tener moléculas de hidratación del KBr por lo que se ve una banda ancha asociada a  $\nu\text{O-H}$ .

Tabla 4.1 Principales bandas de absorción características en el infrarrojo (4000-400 $\text{cm}^{-1}$ ) de los ligantes y sus compuestos de coordinación con níquel (II)

Compuesto	$\nu\text{O-H}$	$\nu\text{C=N}$	$\nu\text{C=C}$	$\nu\text{C-O}$	$\nu\text{Ni-O}$	$\nu\text{Ni-N}$
Intervalo teórico	3600-2700	1650-1580	1600-1450	1330-1050	594-492	467-436
5-Cl-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	3432	1614	1576, 1475	1273, 1188	--	--
Ni-5-Cl-sal <sub>2</sub> fen	*	1608	1576, 1518	1190, 1178	538	463
5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	3434	1612	1583, 1564, 1473	1273, 1188	--	--
Ni-5-Br-sal <sub>2</sub> fen	*	1606	1575, 1511, 1454	1328, 1188	536	451
5-Me-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	3470	1618	1576, 1566, 1478	1283, 1211	--	--
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	*	1624	1606, 1581, 1527	1213	542	453
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	3390	1616	1591, 1570, 1487	1275, 1155	--	--
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	*	1616	1527, 1490	1213, 1172	543	451
5-OH-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	3360	1614	1573, 1566, 1489	1277, 1151	--	--
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	3275	1610	1527, 1466	1220	560	455
5-NO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	3389	1618	1587, 1523, 1483	1097	--	--
Ni-5-NO <sub>2</sub> -sal <sub>2</sub> fen	*	1610	1542, 1502, 1481	1323	543	451
H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	3448	1612	1560, 1482, 1400	1276, 1191	--	--
Ni-sal <sub>2</sub> fen	*	1604	1577, 1521, 1457	1195, 1149	543	459

## 4.2. Análisis elemental

Esta técnica permite determinar el contenido total relativo de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en un amplio intervalo de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas.

El análisis elemental se realizó a las muestras, obteniendo un intervalo de error menor al 5% entre el valor experimental y teórico, algunas de las muestras presentaban moléculas de solvatación, ya que adicionando estas moléculas al cálculo, se ajustaban a los valores teóricos, con ello se propusieron las fórmulas mínimas de los compuestos.

En la tabla 4.2 se presentan los resultados del análisis elemental de los ligantes y compuestos de coordinación tipo salfen.

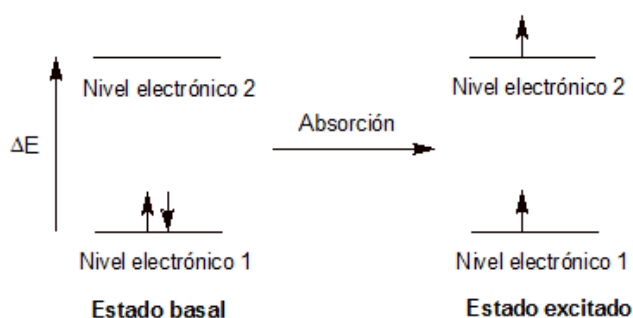
Tabla 4.2 Análisis elemental de ligantes y compuestos de coordinación tipo salfen								
Compuesto	Fórmula molecular	M. M. (g/mol)	%C <sub>teo</sub>	%H <sub>teo</sub>	%N <sub>teo</sub>	%C <sub>exp</sub>	%H <sub>exp</sub>	%N <sub>exp</sub>
5-Cl-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	385.24	62.45	3.66	7.27	62.25	3.19	8.04
Ni-5-Cl-sal <sub>2</sub> fen	NiC <sub>20</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	441.92	54.35	2.73	6.33	55.59	2.28	7.16
5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	474.14	50.66	2.97	5.90	50.74	2.57	6.42
Ni-5-Br-sal <sub>2</sub> fen	NiC <sub>20</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	530.82	45.25	2.27	5.27	45.77	2.16	5.87
5-Me-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	344.4	76.72	5.85	8.13	76.83	5.63	8.68
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	NiC <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	401.08	65.88	4.52	6.98	66.30	4.02	7.31
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	376.4	70.19	5.35	7.44	70.30	5.02	7.95
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	NiC <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	433.08	61.01	4.18	6.46	61.50	3.71	7.24
5-OH-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	348.35	68.95	4.62	8.04	68.96	4.34	8.26
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	NiC <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·CH <sub>3</sub> OH	405.02	57.7	4.15	6.40	57.63	3.66	6.62
5-NO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	406.34	59.11	3.47	13.78	59.59	3.11	14.00
Ni-5-NO <sub>2</sub> -sal <sub>2</sub> fen	NiC <sub>20</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·CHCl <sub>3</sub>	463.02	43.30	2.24	9.61	43.11	2.26	9.85

El único compuesto que presenta un exceso de nitrógeno es el Ni-5-Br-sal<sub>2</sub>fen por lo que podemos indicar que nuestro compuesto se encuentra impuro pero por el espectro de infrarrojo no se corrobora que sean impurezas del ligante.



### 4.3. Espectroscopia de UV-vis

La espectroscopia de absorción ultravioleta-visible es una técnica instrumental en la que se estudia la absorción por parte de la materia de las radiaciones comprendidas en las zonas UV y visible del espectro electromagnético. Cuando se hace incidir radiación en la región UV-Vis en una sustancia se producen varios fenómenos como es la absorción. En estas zonas del espectro, la absorción suele estar asociada a la transición de electrones entre los orbitales de la capa de valencia, de un estado basal a un estado excitado (figura 4.3.1).



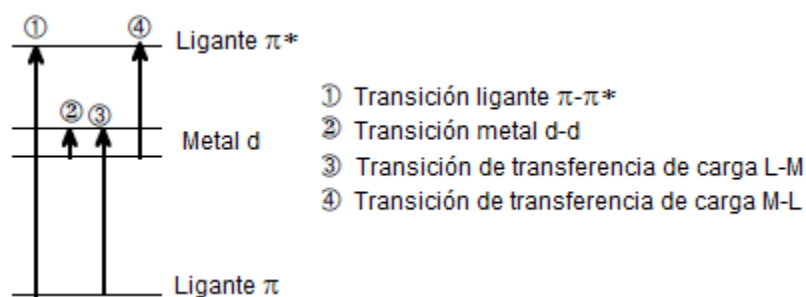
**Figura 4.3.1 Absorción de Energía entre niveles electrónicos**

La absorción suele producirse sólo a determinadas longitudes de onda a lo largo de la zona de UV-Vis. Algunos ligantes orgánicos contienen sistemas  $\pi$  característicos a los cuales se les suele llamar *cromóforos*, estos presentan bandas en el espectro UV-Vis procedentes de las transiciones entre sus orbitales  $\pi$  de enlace y  $\pi^*$  que pueden o no ser afectados cuando existe la coordinación del ligante con un centro metálico. Cuando sus energías son afectadas, existe un desplazamiento de las bandas hacia menores valores de longitud de onda respecto al ligante libre, mientras que cuando no se ven afectadas, las bandas en sus compuestos de coordinación aparecen a frecuencias similares con respecto al ligante libre, permitiendo la identificación del mismo.

Las transiciones metal-metal, son generalmente transiciones d-d del metal que aparecen a valores mayores de longitud de onda, por lo que aparecen en la zona visible del espectro y son responsables del color.

Las transiciones de transferencia de carga son generalmente señales muy intensas en el espectro de absorción, las cuales se dividen en dos tipos:

- Transferencia de carga ligante-metal. Se originan cuando un electrón en un orbital del ligante pasa a un orbital del metal.
- Transferencia de carga metal-ligante. Se originan cuando el electrón pasa de un orbital del metal a otro orbital del ligante, siendo transiciones de mayor energía con respecto a las TCLM (figura 4.3.2).



**Figura 4.3.2 Transiciones ligante  $\pi$ - $\pi^*$ , metal d-d, y transferencias de carga**

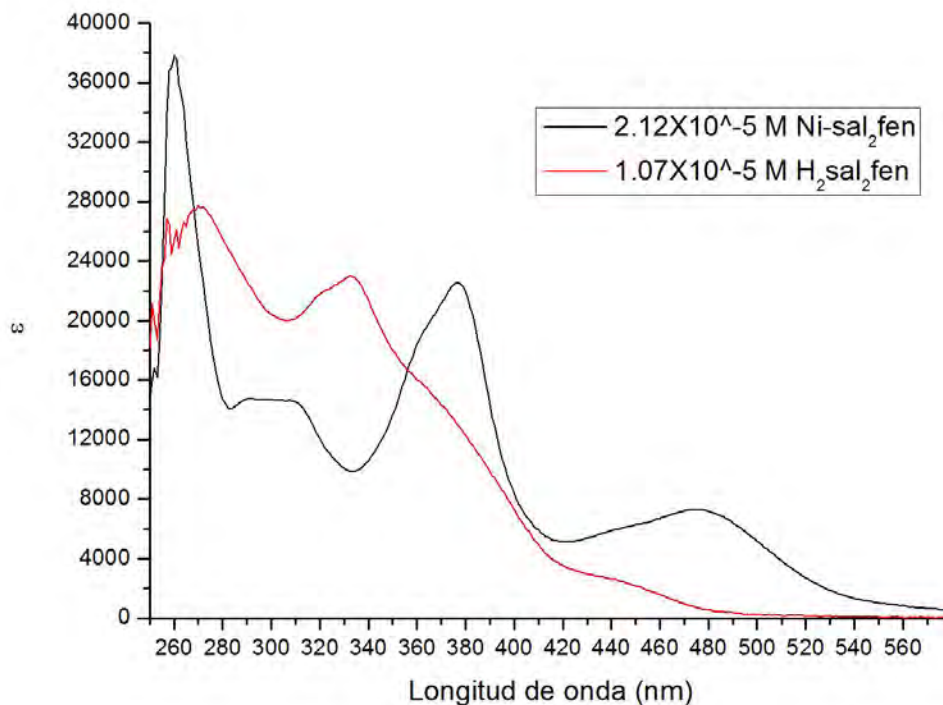
Con el espectro electrónico se pueden asignar las bandas características del ligante, compararlas entre los ligantes con grupos electrodonadores y electroattractores y después, comparar cómo se desplazan estas bandas en los compuestos de coordinación. También es posible obtener el coeficiente de extinción molar con las diferentes disoluciones y realizar el cálculo del  $\Delta_{C.P.}$  para algunos compuestos de coordinación.

#### **4.3.1. Espectro electrónico de UV-vis en disolución**

De manera general, los espectros electrónicos de los ligantes en disolución, presentan tres bandas, la dos primeras bandas se localizan entre los 260-330 nm mientras que la tercera banda se localiza entre los 350-390 nm.

Las dos primeras bandas se asocian al sistema proveniente del salicilaldehído, mientras que la tercera banda se debe al anillo aromático proveniente de la o-fenilendiamina que extiende el sistema aromático a través del grupo azometino, estas bandas son atribuidas a transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  propias de los

ligantes con altos coeficientes de absorptividad molar. En la figura 4.3.3 se muestran los espectros electrónicos en disolución del ligante y compuesto de coordinación sin sustituyentes.



**Figura 4.3.3 Espectro de UV-Vis en disolución de H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen y Ni-sal<sub>2</sub>fen en DMSO a 25°C**

En la tabla 4.3.1 se presentan los máximos de absorción de los ligantes y compuestos además de sus coeficientes de absorptividad molar ( $\epsilon$ ), obtenidos de la concentración de las disoluciones de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$A = C \epsilon l$$

Donde A = Absorbancia

$\epsilon$  = Coeficiente de absorptividad molar ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

$l$  = Longitud de celda (1 cm)

El compuesto Ni-5-NO<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen es muy poco soluble en DMSO, por lo que al obtener el espectro, las bandas eran anchas y la disolución comenzaba a precipitar al poco tiempo.

En el caso de los ligantes 5-Me-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen, 5-MeO-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen, 5-OH-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen se logran apreciar dos bandas definidas y una última ancha (\*) (alrededor de 70 nm de ancho), lo que nos indica que, por la ley de las aditvidades, en lugar de apreciar dos bandas, sólo se observa una banda ancha.

Tabla 4.3.1 Máximos de absorción de bandas UV-Vis y coeficiente de absorptividad molar

Compuesto	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
5-Cl-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	262	18,058	275	16,555	338	8,525	398	1,779		
Ni-5-Cl-sal <sub>2</sub> fen	262	59,148	380	27,100			476*	10,739	580	179
5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	274	18,364	339	2,102	404	3,323	451	3,341		
Ni-5-Br-sal <sub>2</sub> fen	264	36,210	314	13,762	378	21,675	478	23,408	674	750
5-Me-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	274	18,573			341*	14,755	450	790		
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	260	55,055	292	22,231	380	26,821	487	8,851	679	5.6
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	276	42,299			348*	18,694				
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	268	50,128	296	2,969	382	26,461	511	2,355		
5-OH-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	274	20,172			370*	13,706				
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	260	39,286	298	19,113	386	22,873	518	8,406		
5-NO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	292	21,299	330	1,675	363	14,366	429	18,508		
H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	269	22,051	332	18,444	448	1,418				
Ni-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	260	37,709	298	14,534	377	22,632	475	7,305		

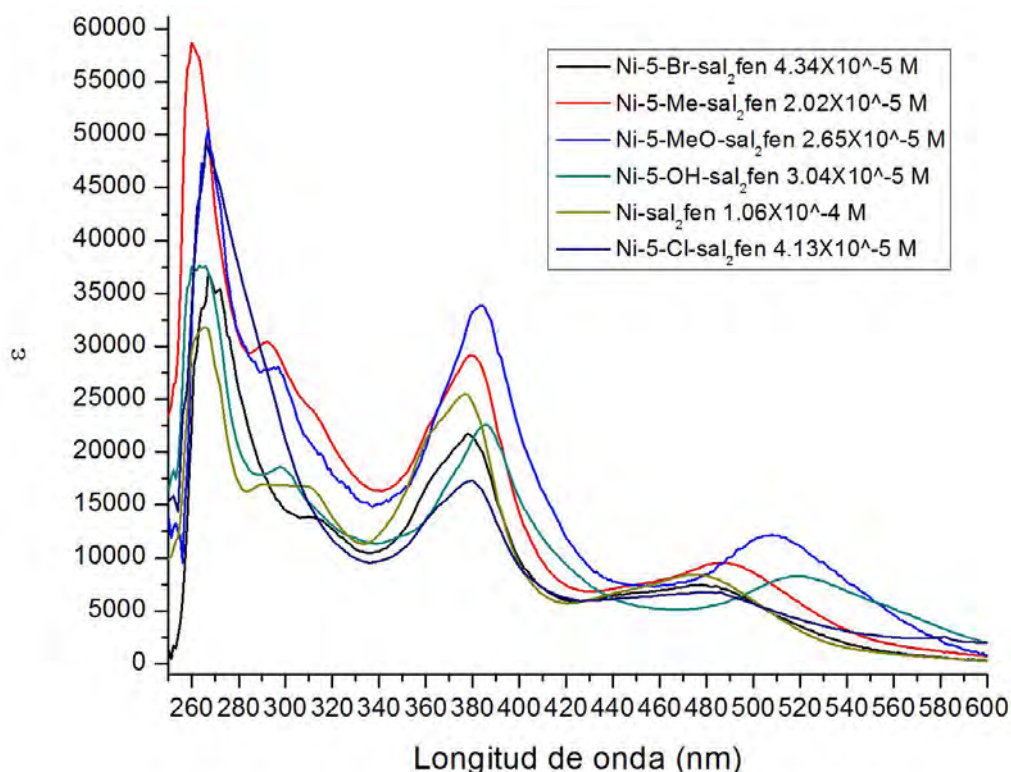
En el caso del compuesto Ni-5-Cl-sal<sub>2</sub>fen la segunda banda tiene de longitud alrededor de 130 nm, en este caso también la banda se considera ancha.

De manera general, en los espectros de los compuestos de coordinación se presentan cinco bandas, las tres primeras bandas se asignan a las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  permitidas por Laporte, que presentan valores de coeficiente de absorptividad molar entre 100 y 50,000 L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> (Tabla 4.3.2), el valor tan alto de los coeficientes de extensión molar se debe a la conjugación de enlaces dobles pues al aumentar la aromaticidad de los ligantes, se facilita la deslocalización de los electrones en los orbitales  $\pi$ . (34)

La cuarta banda se asocia a las transferencias de carga del metal al ligante que se encuentran entre los 400 y 520 nm (35) (34), donde son mayores para los compuestos de coordinación con sustituyentes electrodonadores en comparación con los sustituyentes electroattractores.

Tabla 4.3.2 Intensidades de las bandas espectroscópicas	
TIPO DE BANDA	$\epsilon(\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})$
Prohibida por espín y por Laporte	< 1
Permitida por espín, prohibida por Laporte	20-100
Permitida por espín y por Laporte	100-50,000

En la figura 4.3.4 se presentan los espectros electrónicos de los compuestos de coordinación, donde se grafica el coeficiente de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) contra la longitud de onda (nm).

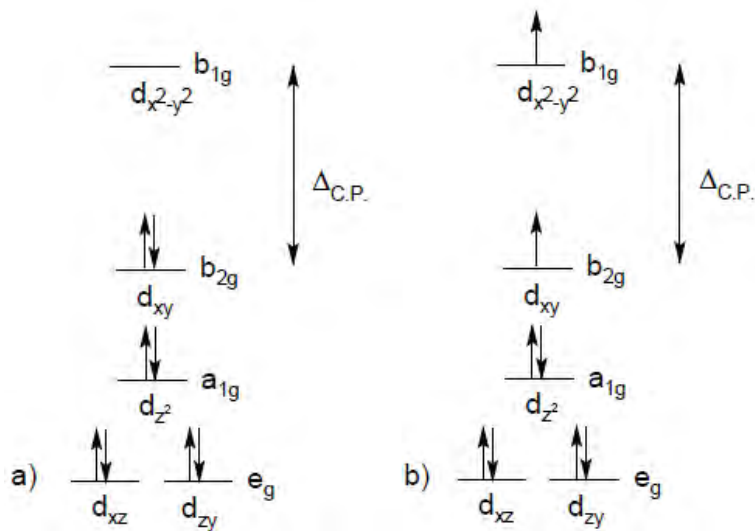


**Figura 4.3.4 Espectros electrónicos en disolución de los compuestos de coordinación de Ni<sup>II</sup> en DMSO a 25°C.**

Como los compuestos poseen una geometría cuadrada plana, el tipo de diagrama del desdoblamiento del campo cristalino es para compuestos con geometría cuadrada plana, el cual se presenta en la figura 4.3.5.

Para algunos compuestos de coordinación, a concentraciones altas, se logra observar una pequeña banda en la región de 580-670 nm, la cual se atribuye a la transición  $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$  del metal prohibida por Laporte, pues es la que requiere

de una menor energía para llevarse a cabo. Las otras dos transiciones d-d que se esperarían, no se observan pues se encuentran enmascaradas por las bandas anteriormente descritas, (tanto por las transferencias de carga M-L como las transiciones  $\pi-\pi^*$  permitidas por Laporte), que se encontrarían alrededor de 500 nm y 454 nm.



**Figura 4.3.5 a) Diagrama de campo cristalino para una geometría cuadrada plana**  
**b) Transición entre el orbital  $b_{2g}$  y  $b_{1g}$  ( $\Delta_{C.P.}$ )**

Los compuestos de coordinación de  $Ni^{II}$  que presentan una geometría cuadrada plana, difieren de otras geometrías, en que no se ven bandas por arriba de los 1,000 nm. (35)

En la tabla 4.3.3 se presenta el valor del  $\Delta_{C.P.}$  de los compuestos de la banda que está asociada a la transición  $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$  del metal (35) (34), la cual pudo ser caracterizada con altas concentraciones del compuesto, el cálculo se realizó mediante la siguiente ecuación, tomando como ejemplo el compuesto Ni-Me-sal<sub>2</sub>fen:

$$\Delta_{C.P.} = E = h\nu$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Dónde:

h es la constante de Planck =  $6.62 \times 10^{-34}$  J s

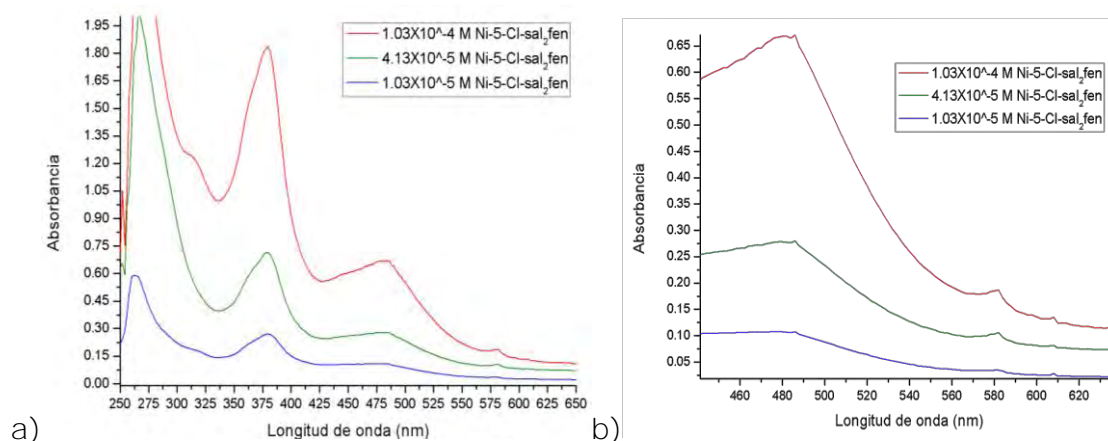
c es la velocidad de la luz en el vacío =  $3 \times 10^8$  m/s

$$E = 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js} \left( \frac{3 \times 10^8 \text{ m/s}}{679 \text{ nm} \left( \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}} \right)} \right) = 2.92 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = 2.92 \times 10^{-19} \text{ J} \left( \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ atomos}}{\text{mol}} \right) = 176 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

Tabla 4.3.3 Cálculo del $\Delta_{C.P.}$ para algunos compuestos de coordinación			
Compuesto	$\lambda$ (nm)	$\nu$ (1/s)	$\Delta_{C.P.}$ (KJ/mol)
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	679	$4.42 \times 10^{14}$	176
Ni-5-Br-sal <sub>2</sub> fen	674	$4.45 \times 10^{14}$	178
Ni-5-Cl-sal <sub>2</sub> fen	580	$5.17 \times 10^{14}$	206

Observamos que el valor más alto del  $\Delta_{C.P.}$  está asociado al compuesto del Ni-5-Cl-sal<sub>2</sub>fen, es decir, se requiere una mayor energía para que se lleve a cabo la transición  $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$  del metal en comparación con los otros compuestos con diferente sustitución. En las figuras 4.3.6a y 4.3.6b se presenta el espectro electrónico del Ni-5-Cl<sub>2</sub>fen en disolución en la región de 400 a 700 nm



**Figura 4.3.6 a) Espectros electrónicos del Ni-5-Cl-sal<sub>2</sub>fen en DMSO a 25°C b) Bandas d-d del Ni-5-Cl-sal<sub>2</sub>fen a altas concentraciones en DMSO a 25°C .**

### 4.3.2. Espectroscopia de UV-Vis en estado sólido.

La técnica de caracterización mediante espectroscopia de UV-Vis por Reflectancia Difusa en estado sólido proporciona información acerca del entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes. En los espectros se observa una

banda muy ancha por lo que no se lograron caracterizar los compuestos mediante esta técnica.

#### **4.4. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**

Además de poseer una masa y carga, el núcleo de un átomo tiene un momento angular o *espín*. Cuando un núcleo se coloca en un campo magnético externo, éste interacciona con el campo magnético nuclear. En estas condiciones, el núcleo se comporta como una pequeña varilla magnetizada que puede alinearse en distintas posiciones al campo magnético.

La Resonancia Magnética Nuclear es una espectroscopia cuyo fundamento es la absorción de energía (radiofrecuencias) por un núcleo magnéticamente activo, que está orientado en el seno de un campo magnético, y que por efecto de esa energía, cambia su orientación.

Entre los núcleos que se encuentran frecuentemente en compuestos orgánicos magnéticamente activos o con momento angular de espín distinto de cero están el protón ( $^1\text{H}$ ), carbono ( $^{13}\text{C}$ ), nitrógeno ( $^{14}\text{N}$ ), fósforo ( $^{31}\text{P}$ ) y flúor ( $^{19}\text{F}$ ).

Un espectro de resonancia magnética nuclear permite la obtención de información sobre la estructura de un compuesto, la posición, forma y tamaño de las señales están en función del campo magnético necesario para hacer resonar cada tipo de núcleo influenciado por sus alrededores electrónicos moleculares distintos. Su posición en la escala  $\delta$ , que se denomina desplazamiento químico, son las variaciones en las frecuencias de la energía electromagnética que liberan los diversos núcleos y tiene referencia con el tetrametilsilano. Los valores predichos para la molécula que realmente origina el espectro, tienen que concordar satisfactoriamente con los experimentales para poder concluir que se obtuvo la molécula.

Se prepararon disoluciones de las muestras en disolventes deuterados que presentaran una alta solubilidad de cada ligante, se utilizaron aproximadamente 10 mg de cada muestra, con ello se obtuvo su espectro con distintas señales, donde se grafica la intensidad de absorción frente a la frecuencia de resonancia.



#### 4.4.1. Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$

Esta técnica se basa únicamente en los núcleos de hidrógeno, los ligantes presentan siete tipos de hidrógenos, debido a su entorno y sustitución del carbono al que se encuentra unido. Algunos de estos como el 5- $\text{NO}_2\text{-H}_2\text{sal}_2\text{fen}$  no presentan hidrógenos en su grupo funcional ( $\text{R}_{1,2}$ ) por lo que no presenta esta señal.

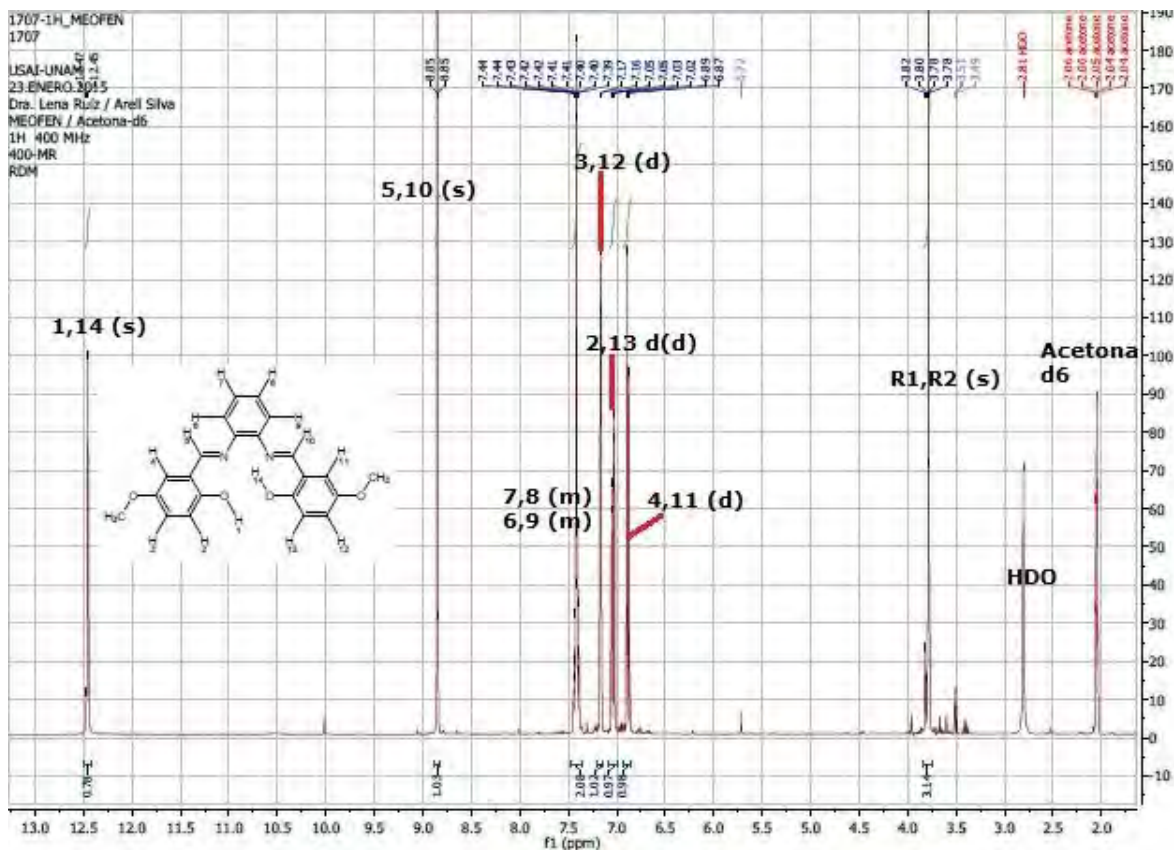
Se obtuvieron los espectros de cinco ligantes y dos compuestos de coordinación que presentaban una mayor solubilidad, el espectro del ligante 5- $\text{Cl-H}_2\text{sal}_2\text{fen}$  no se pudo obtener debido a su baja solubilidad por en los disolventes comunes y por lo tanto, en el experimento no se obtuvieron resultados.

En la figura 4.4.1 se muestra el espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el ligante 5- $\text{MeO-H}_2\text{sal}_2\text{fen}$  obtenido en acetona deuterada, como la molécula es simétrica, se esperan obtener ocho señales que corresponden a ocho tipos de hidrógenos de acuerdo a su entorno. La primera señal se puede observar a campo bajo alrededor de 12.46 ppm en forma de singulete, que corresponde al hidrógeno del grupo hidroxilo. El átomo de oxígeno retira densidad electrónica del entorno electrónico que rodea al hidrógeno del grupo hidroxilo, teniendo un efecto de desprotección es por ello que la señal se encuentra a campo bajo.

La siguiente señal aparece en 8.85 ppm en forma de singulete, que corresponde al hidrógeno del enlace  $\text{H-C=N}$  (hidrógeno 5), esto nos indica que este hidrógeno se encuentra con una mayor desprotección de densidad electrónica debido a la polarización del sistema, es decir, se necesita una mayor energía para excitar este núcleo.

En la región de 6.8-7.5 pm aparecen cinco señales que corresponden a los hidrógenos unidos a carbonos aromáticos. La señal que aparecen a 7.04 ppm aparece como un doblete que corresponde al hidrógeno 2, la señal que aparece en 7.17 ppm es un doblete que corresponde al hidrógeno 3 mientras que la señal en 7.44 ppm corresponden al hidrógeno 7. Todas estas señales tienen

multiplicidad de doblete debido a que poseen una interacción con un protón adyacente.



**Figura 4.4.1 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del 5-MeO-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en acetona deuterada**

La señales de los hidrógenos del anillo aromático provenientes de la o-fenilendiamina (hidrógenos 6 y 7) aparecen en la región de 7.40 ppm donde se esperan señales con multiplicidad de doblete, sin embargo, aparecen como multipletes probablemente porque se encuentran interactuando entre ellos.

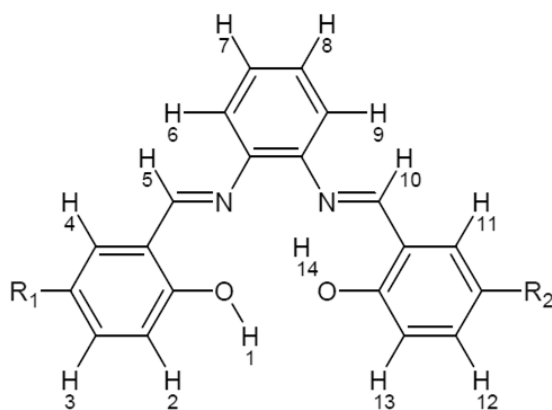
En 3.78 ppm se observa un singulete que corresponde los hidrógenos del grupo metoxi. Las señales propias de la acetona deuterada, aparecen en 2.06 (m), además de que aparece una señal de HDO (agua semipesada) en 2.81 (s).

Para el caso del compuesto Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen desaparece la señal correspondiente al grupo hidroxilo y el resto de las señales se encuentran desplazadas hacia menores partes por millón, lo que nos indica que se está llevando a cabo la coordinación M-L.

En la tabla 4.4.1 se presentan los disolventes y los desplazamientos químicos correspondientes en ppm. En algunos compuestos se presenta la señal de agua semipesada (HDO). Para el caso del ligante 5-NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen la señal del DMF-d<sub>7</sub> a 8.02 ppm se encuentra en la misma región que el hidrógeno 3, por lo que se observa una señal con multiplicidad de singulete más amplia.

Tabla 4.4.1 Disolventes utilizados y su desplazamiento químico (ppm)			
Compuesto	Disolvente utilizado	$\delta$ (ppm)	HDO
5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Acetona-d <sub>6</sub>	2.06 (m)	2.80 (s)
5-OH-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Acetona-d <sub>6</sub>	2.06 (m)	-
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	DMF-d <sub>7</sub>	2.92 (m)	-
		2.74 (m)	-
		8.02 (s)	-
5-Me-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	CD <sub>3</sub> CN	1.97 (m)	-
5-NO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	DMF-d <sub>7</sub>	2.92 (m)	-
		2.73 (m)	-
		8.02 (m)	-
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Acetona-d <sub>6</sub>	2.06 (m)	2.81 (s)
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	CDCl <sub>3</sub>	7.26 (s)	1.54 (s)

En la figura 4.4.2 se presenta la asignación numérica de los hidrógenos y en la tabla 4.4.2 se presenta el desplazamiento químico en partes por millón (ppm) de cada átomo de hidrógeno con referencia al tetrametilsilano, además de las señales que presenta el disolvente deuterado. Los espectros de H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen (36) y Ni-sal<sub>2</sub>fen (37) se obtuvieron de la literatura en CDCl<sub>3</sub> y DMSO respectivamente.



**Figura 4.4.2 Asignación numérica de hidrógenos RMN-<sup>1</sup>H donde R es el grupo sustituyente**

Tabla 4.4.2 Desplazamiento químico de los hidrógenos en RMN-<sup>1</sup>H de los ligantes y sus compuestos de coordinación

Compuesto	$\delta_{1,14}$	$\delta_{2,13}$	$\delta_{3,12}$	$\delta_{4,11}$	$\delta_{5,10}$	$\delta_{6,9}$	$\delta_{7,8}$	$\delta_{R1,R2}$
5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	13.09 (s)	6.95 (d)	7.55 (d)	7.78 (d)	8.91 (s)	7.49 d(d)	7.45 d(d)	-
5-OH-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	12.30 (s)	6.94 (d)	6.96 (d)	6.80 (d)	8.76 (s)	7.41 (m)	7.02 (d)	12.32 (s)
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	-	4.06 (m)	6.79 (d)	6.81 (d)	8.0 (s)	7.32 d(d)	7.03 d(d)	8.97 (s)
5-Me-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	12.86 (s)	6.88 (d)	6.97 (d)	7.41 (m)	8.70 (s)	7.39 d(d)	7.23 d(d)	2.37 (d)
5-NO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	10.38 (s)	7.28 (d)	8.02 (s)	8.53 (d)	9.21d(d)	7.78 d(d)	7.38 d(d)	-
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	12.46 (s)	7.04 d(d)	7.17 (d)	6.88 (d)	8.85 (s)	7.40 (m)	7.44 (m)	3.78 (s)
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	-	6.69 (d)	7.05 (d)	7.14 (d)	8.23 (s)	7.73 d(d)	7.24 (m)	3.78 (s)
H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	13.05 (s)	7.34 (d)	6.88 (d)	7.03 (d)	8.59 (s)	7.30 d(d)	7.19 d(d)	7.33 (m)
Ni-sal <sub>2</sub> fen	-	6.87 (d)	7.31 (m)	7.59 (d)	8.90 (s)	8.15 d(d)	7.34 (m)	6.65 (m)

Los protones que tienen una mayor influencia por parte del grupo sustituyente son los que corresponden al grupo hidroxilo y el del grupo azometino. Entre los mismos ligantes, el efecto se vería en el desplazamiento químico, no obstante es importante resaltar que, al tener varios disolventes en donde se obtuvieron, no es preciso hacer la comparación de los mismos.

En la tabla 4.4.3 se muestra el desplazamiento químico del hidrógeno del grupo hidroxilo, el ligante sin sustituyentes se tomó como referencia para evaluar la influencia de los grupos electrodonadores y electroattractores.

Tabla 4.4.3 Comparación del desplazamiento químico en ppm del enlace OH entre los ligantes

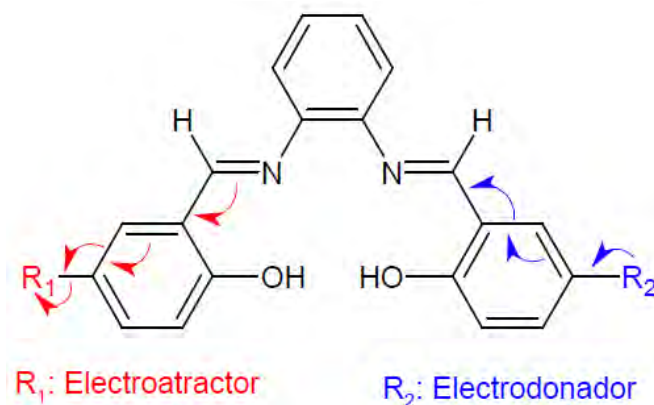
Sustituyente	-Br	-H	-Me	-MeO	-OH	-NO <sub>2</sub>
$\delta_{O-H}$ (ppm)	13.09	13.05	12.86	12.46	12.30	10.38
$\Delta_{R-H}$	0.23	0.00	-0.19	-0.59	-0.75	-2.67

Como los desplazamientos químicos están asociados a la densidad electrónica alrededor del núcleo, al comparar el  $\delta$  del ligante sin sustituyentes, podemos establecer cuantitativamente la desprotección del hidrógeno.

El valor de  $\Delta_{R-H}$  se obtuvo restando el  $\delta$  del ligante con el sustituyente menos el valor del  $\delta$  del ligante sin sustituyentes. Los resultados muestran que los ligantes con grupos electrodonadores tienen un desplazamiento químico a valores menores y un delta negativo. Como este grupo esta donando densidad electrónica al anillo aromático, por efecto de conjugación, también dona

densidad electrónica al enlace C-O, generando un efecto de protección al protón del grupo hidroxilo, tal que, la señal se desplaza a valores menores.

El ligante con el grupo -Br tiene un delta positivo y la señal aparece a valores mayores, si bien, no logra desplazar la señal en una unidad en comparación con el ligante que no tiene sustituyentes, nos puede indicar que se está retirando densidad electrónica a este hidrógeno (figura 4.4.3).



**Figura 4.4.3 Sustituyentes electroattractores o electrodonadores que donan o retirar densidad electrónica al sistema**

A continuación se presentan los valores con respecto al desplazamiento químico del hidrógeno del grupo azometino, todas las señales presentan valor de multiplicidad de singulete. El valor de  $\Delta_{R-H}$  se obtuvo de la misma manera que el delta anterior.

Tabla 4.4.4 Comparación del desplazamiento químico en ppm del enlace H-C=N entre los ligantes						
Sustituyente	-NO <sub>2</sub>	-Br	-H	-MeO	-OH	-Me
$\delta_{H-C=N}$ (ppm)	9.21	8.90	8.90	8.85	8.76	8.70
$\Delta_{R-H}$	0.31	0.00	0.00	-0.05	-0.14	-0.20

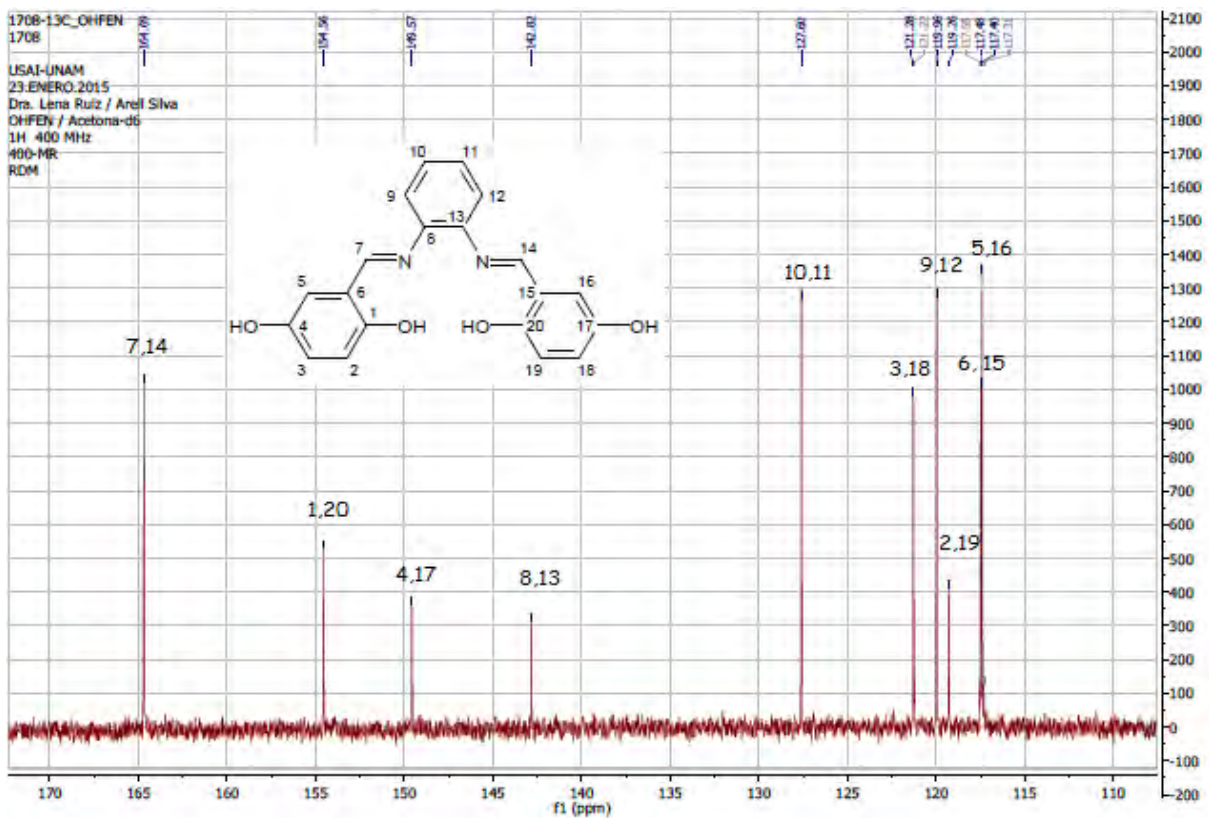
Observamos que los grupos -MeO, -Me y -OH (electrodonadores) provocan una disminución en el valor de  $\delta$ , debido a que pueden aportar densidad electrónica al anillo aromático, que a través de un efecto de conjugación de los enlaces dobles, llegará al enlace C=N, este carbono tendrá una mayor densidad electrónica, relativamente, lo que permitirá que el carbono ceda esta densidad electrónica al hidrógeno, teniendo señales a campo alto.

#### 4.4.2. Resonancia Magnética Nuclear $^{13}\text{C}$

La RMN- $^{13}\text{C}$  es una técnica que brinda información acerca del entorno magnético de los átomos de carbono. Para este tipo de técnica, se irradian los núcleos con un pulso de radiofrecuencia próxima a su frecuencia de resonancia, los núcleos absorben parte de la energía y presentan movimientos de precesión (similares a los que presentan las peonzas), esto produce una señal que decae a medida que **se pierde la energía, fenómeno al cual se le denomina "decrecimiento o decaimiento inductivo libre"**, la transformada de Fourier se utiliza para pasar los datos a un gráfico.

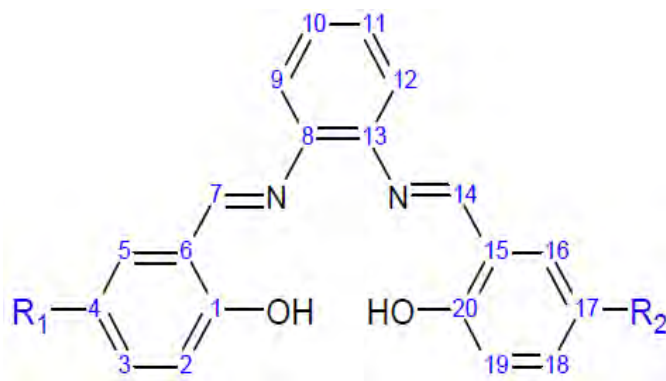
En la figura 4.4.4 se presenta el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del ligante 5-OH- $\text{H}_2\text{sal}_2\text{fen}$ , en él se puede observar 10 señales, con diferentes intensidades, es decir, se tienen 10 tipos de carbonos dada la simetría de la molécula, la asignación se realizó en base a los cálculos teóricos de los desplazamientos de cada tipo de carbono.

La señal que se observa a campo más bajo a 165 ppm, está asociada al carbono del enlace  $\text{C}=\text{N}$ , la segunda señal a 155 ppm corresponde al carbono del anillo aromático unido al grupo  $-\text{OH}$  y próximo al enlace  $\text{C}=\text{N}$ , las siguientes señales corresponden a los carbonos aromáticos, ya que entre 100-150 se encuentran las señales del enlace  $\text{C}=\text{C}$ , teniendo a campo alto la señal del carbono 5 que se encuentra más protegido con densidad electrónica y por lo tanto a menor valor de desplazamiento químico (117 ppm).



**Figura 4.4.4 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de 5-OH-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen**

Se obtuvo el espectro de cuatro ligantes y sólo un compuesto, ya que la baja solubilidad de los compuestos ( $[C] < 10\text{mg/mL}$ ) no permitía llevar a cabo la técnica. En la figura 4.3.5 se presenta la asignación numérica de los carbonos.



**Figura 4.4.5 Asignación numérica de carbonos RMN- $^{13}\text{C}$**

En la tabla 4.4.5 se presentan los resultados de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  referidos al tetrametilsilano, además de las señales del disolvente utilizado.

Tabla 4.4.5 Desplazamiento químico de RMN- <sup>13</sup> C (ppm) para ligantes y sus compuestos de coordinación											
Compuesto	$\delta_{1,20}$	$\delta_{2,19}$	$\delta_{3,18}$	$\delta_{4,17}$	$\delta_{5,16}$	$\delta_{6,15}$	$\delta_{7,14}$	$\delta_{8,13}$	$\delta_{9,12}$	$\delta_{10,11}$	$\delta_{R1,R2}$
5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	160	119	136	110	135	121	164	142	120	128	-
5-OH-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	155	119	121	150	117	117	165	143	120	128	-
5-Me-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	159	118	135	128	133	120	165	143	119	129	19.63
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	155	117	117	152	115	119	166	143	120	128	55.21
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	155	120	116	143	115	127	162	147	121	127	-

Tabla 4.4.6 Disolvente utilizado y su desplazamiento químico (ppm) en RMN- <sup>13</sup> C		
Compuesto	Disolvente d <sub>n</sub>	$\delta$ (ppm)
5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Acetona-d <sub>6</sub>	205
		29
5-OH-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Acetona-d <sub>6</sub>	205
		29
5-Me-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Acetonitrilo-d <sub>3</sub>	117
		0.62
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Acetona-d <sub>6</sub>	205
		29
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	DMF- d <sub>7</sub>	162

La señal que se ve más afectada por el grupo sustituyente es la que corresponde al carbono 1, debido a que éste se encuentra unido al grupo -OH que retira una mayor densidad electrónica, si el grupo sustituido en la posición *-para* es un grupo electrodonador, éste concederá densidad electrónica, dando señales con valores menores de desplazamiento químico a los ligantes con -Me, -OH y -MeO que para el caso del ligante con sustitución de un átomo de bromo.

Tabla 4.4.7 Desplazamiento químico para los enlaces C-O y C=N en ppm de RMN- <sup>13</sup> C		
Compuesto	$\delta_{C-O}$	$\delta_{C=N}$
5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	160	164
5-Me-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	159	165
5-OH-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	155	165
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	155	166
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	155	162



### 4.4.3. Resonancia Magnética Nuclear COSY y HSQC

Se realizó la RMN en dos dimensiones, dependiendo de las secuencias de pulsos usadas y de dichos tiempos de espera entre los pulsos se obtuvieron los diferentes espectros. La espectroscopia relacionada, (COSY por sus siglas en inglés, correlated spectroscopy) realiza la correlación de núcleos de la misma especie H-H o F-F relacionados entre sí mediante acoplamientos.

En la figura 4.4.6 se muestra el experimento de COSY para el compuesto Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen, donde se logran observar las señales de interacción de los protones de los anillos aromáticos con los protones vecinos.

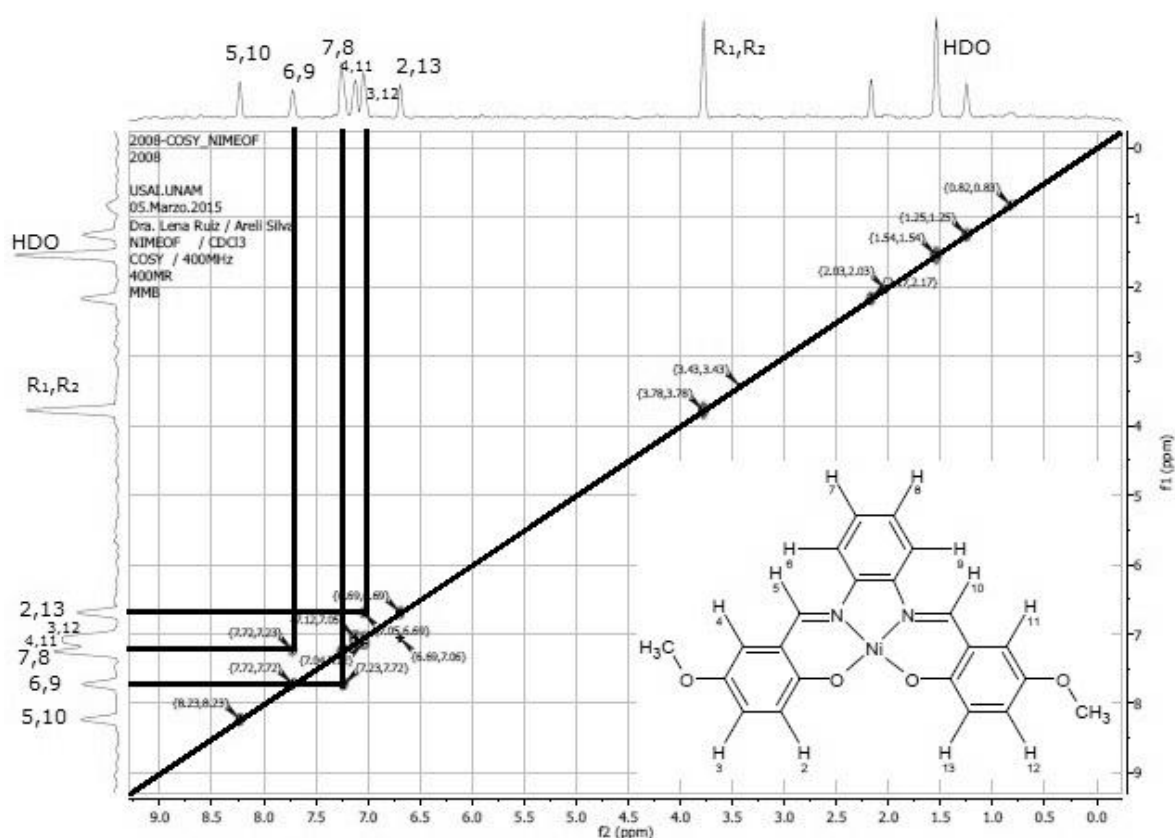


Figura 4.4.6 Espectro de COSY para Ni-MeO-sal<sub>2</sub>fen en cloroformo deuterado

El HSQC es un experimento heteronuclear que realiza la correlación a un enlace de distancia, indicando que protón se relaciona con que carbono y viceversa. En la figura 4.4.7 se muestra el espectro de HSQC para el 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen, donde se pueden observar todas las interacciones de los carbonos (a excepción de los cuaternarios) por ejemplo la señal que corresponde al protón del enlace H-C=N a 8.91 ppm del espectro de RMN-<sup>1</sup>H interseca con la señal de carbono a 164 ppm que correspondería a este carbono.

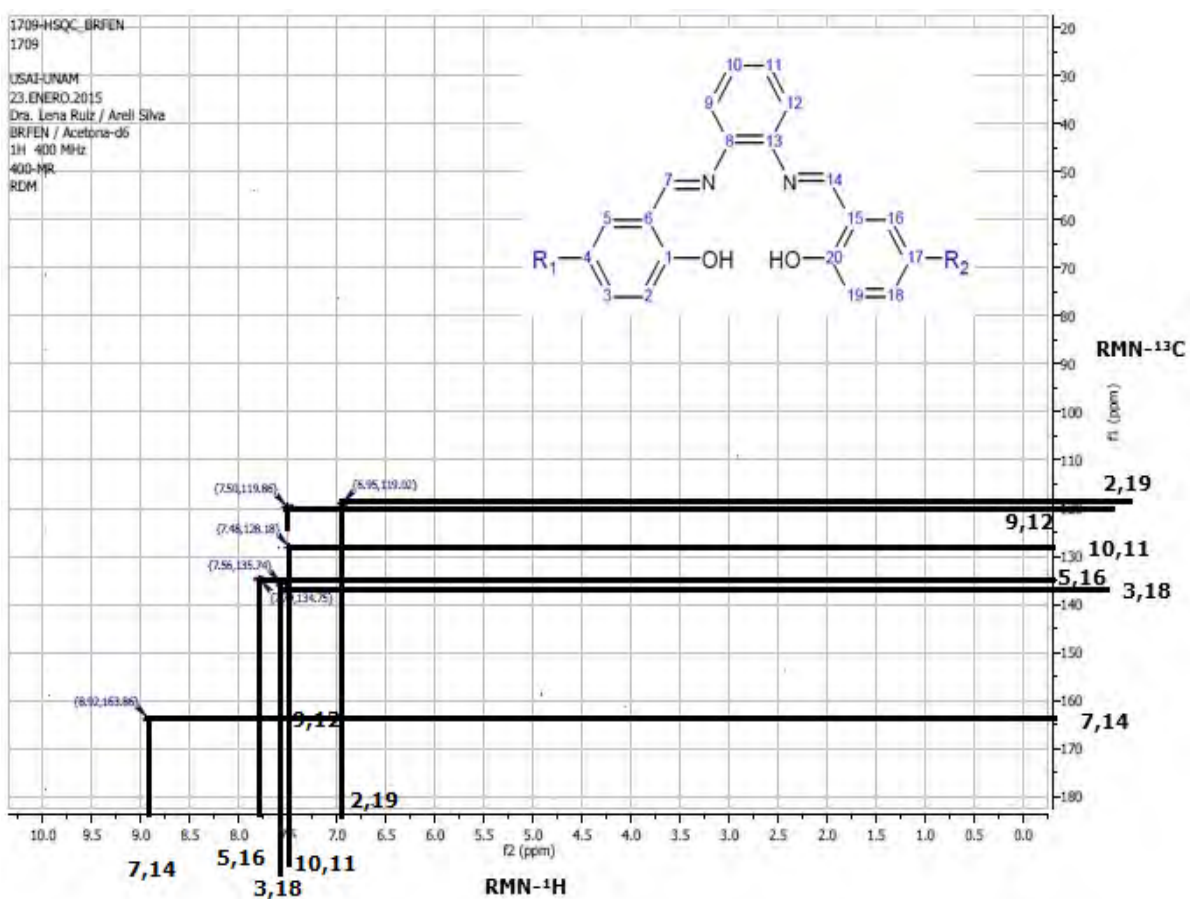


Figura 4.4.7 Espectro de HSQC para el 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en cloroformo deuterado

#### 4.5. Susceptibilidad magnética

Cuando a una sustancia se le aplica un campo magnético externo, puede presentar una atracción o repulsión hacia el mismo. Si dicha sustancia experimenta una leve repulsión frente a un campo, el material se clasifica como diamagnético y tiene electrones apareados, si la sustancia es atraída por el campo, es paramagnética y tiene electrones desapareados, otro caso es que la sustancia produce un campo magnético, a este tipo de materiales se les llama ferromagnéticos con electrones desapareados.

Se le denomina susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) al grado de sensibilidad a la magnetización de un material influenciado por un campo magnético, es decir, la capacidad de una sustancia para ser atraído o repelido por un campo magnético externo.. Si  $\chi$  es negativa, el material es diamagnético, por el contrario, si  $\chi$  es positiva el material es paramagnético o ferromagnéticos. (38)

La susceptibilidad se calculó por gramo y después se calculó la susceptibilidad molar, esto con el fin de establecer el momento magnético efectivo del compuesto para determinar el número de electrones desapareados que tiene el metal en el compuesto de coordinación. Todos los experimentos se realizaron a 27°C a presión ambiental. Utilizando la siguiente ecuación se calculó el momento magnético efectivo:

$$\mu_{\text{reff}} = 2.84 (X_{\text{MM}}T)^{1/2} \quad \text{Donde T es la Temperatura absoluta (K)}$$

$$\mu_{\text{reff}} = \sqrt{n(n+1)} \quad \text{Donde n es el número de electrones desapareados}$$

Las correcciones diamagnéticas se obtuvieron de Bain G., *Diamagnetic corrections and Pascal's Constants* (38)

En la tabla 4.5 se indican los valores de susceptibilidad magnética molar ( $X_{\text{MM}}$ ), la susceptibilidad magnética corregida ( $X_{\text{corr}}$ ) por la temperatura y los valores del

momento magnético efectivo y el número de electrones desapareados que tiene el compuesto de coordinación.

Tabla 4.5 Susceptibilidad magnética para compuestos de coordinación

Compuesto	R	$X_{MM}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$X_{corr} * T$ (cm <sup>3</sup> K/mol)	$\mu_{eff}$	# electrones desapareados
Ni-sal <sub>2</sub> fen	-43	-1.09E-04	-3.16E-02	0.51	0
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	-39	-5.44E-05	-1.46E-02	0.34	0
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	-40	-2.22E-05	-4.88E-03	0.20	0
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	-36	-1.79E-05	-3.61E-03	0.17	0
Ni-5-NO <sub>2</sub> -sal <sub>2</sub> fen	-20	2.88E-04	8.90E-02	0.85	0
Ni-5-Br-sal <sub>2</sub> fen	-14	2.78E-04	8.69E-02	0.84	0
Ni-5-Cl-sal <sub>2</sub> fen	-26	1.47E-04	4.68E-02	0.61	0

Como la susceptibilidad corregida es negativa en algunos casos, no es posible obtener la raíz de este valor, ni el valor para el momento magnético efectivo, esto nos indica que el material es diamagnético y por lo tanto no tiene electrones desapareados.

Si se obtiene el valor absoluto de  $X_{corr}$ , se obtiene los valores del momento magnético efectivo cercanos a cero, lo que nos indica que los compuestos sintetizados no tienen ningún electrón desapareado y son diamagnéticos.

Los compuestos de coordinación sintetizados poseen como centro metálico al Ni<sup>2+</sup> con configuración d<sup>8</sup>, como el ligante se encuentra coordinado con 2 átomos de nitrógeno y dos átomos de oxígeno, el compuesto tiene con geometría cuadrada en estado sólido y por lo tanto son compuestos diamagnéticos de bajo espín (37). Si fuese un compuesto de alto espín el momento magnético efectivo sería entre 2.8-3.50.

En la figura 4.5.1 se muestra el diagrama de campo cristalino para un compuesto de coordinación con geometría cuadrada, en él se observa que no existe ningún electrón desapareado.

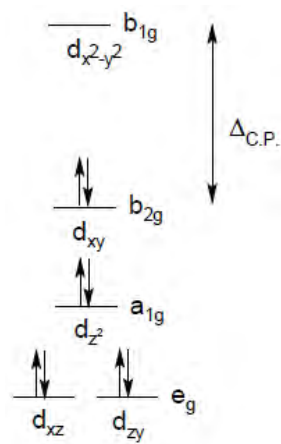


Figura 4.5.1 Diagrama de campo cristalino para un compuesto de coordinación con geometría

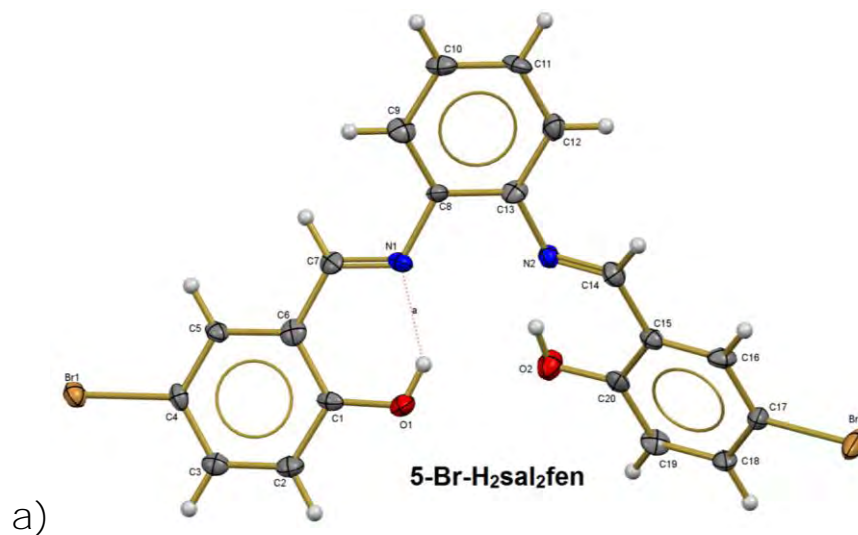
## 4.6. Difracción de rayos X

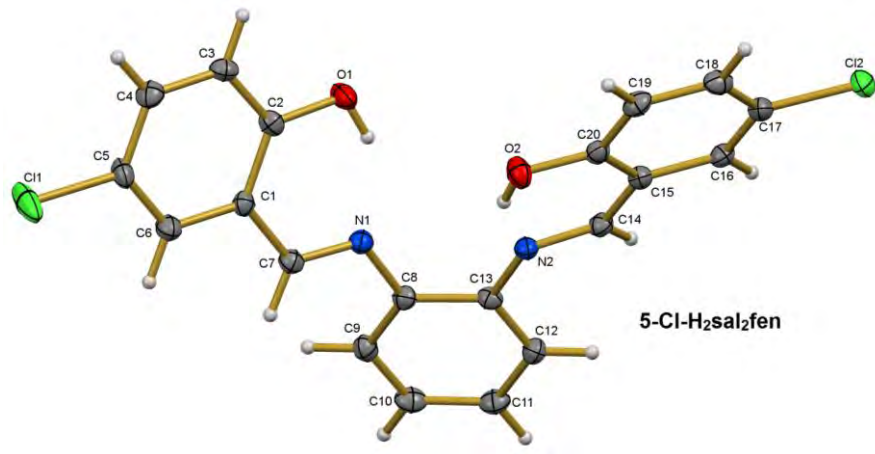
La difracción es un fenómeno característico que consiste en la dispersión de las ondas al interactuar con un objeto ordenado. Ocurre en todo tipo de ondas, desde las sonoras, hasta las ondas electromagnéticas como la luz y los rayos X. Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que se puede utilizar la difracción de rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular.

La difracción de rayos X de monocristal es una técnica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos, tales como los metales, cerámicos, polímeros u otros compuestos orgánicos e inorgánicos.

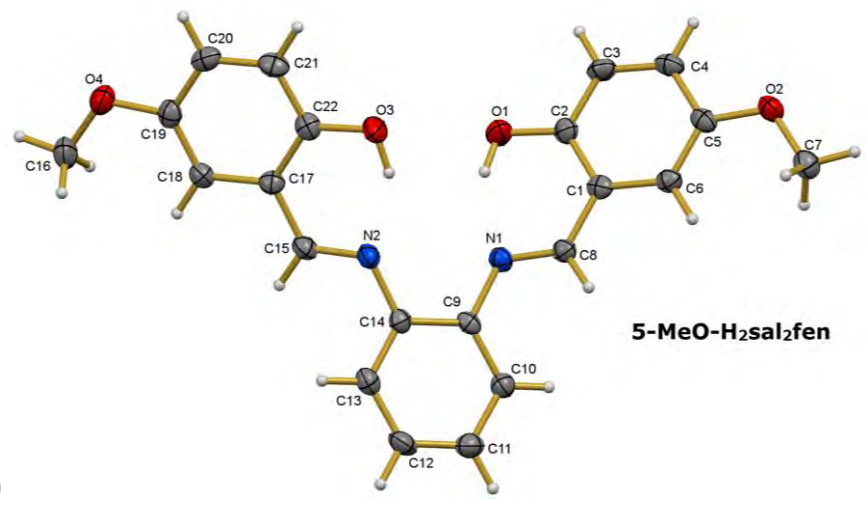
El experimento de difracción consiste en la irradiación de rayos X a pequeños cristales (que es la forma ordenada a nivel microscópico de una sustancia), que actúan dispersándolos sólo en unas direcciones determinadas, con intensidades que dependen de cómo se ordenan los átomos a nivel microscópico.

En este trabajo se obtuvieron en total seis cristales, tres ligantes los cuales son 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen, 5-Cl-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen y 5-MeO-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen, y tres estructuras de los compuestos de coordinación que son Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen, Ni-5-Me-sal<sub>2</sub>fen y Ni-sal<sub>2</sub>fen (figura 4.6.1).

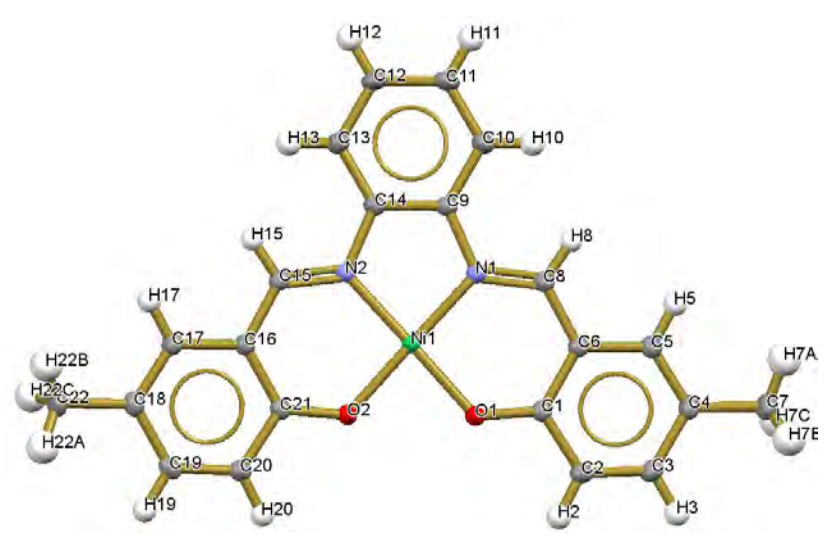




b)



c)

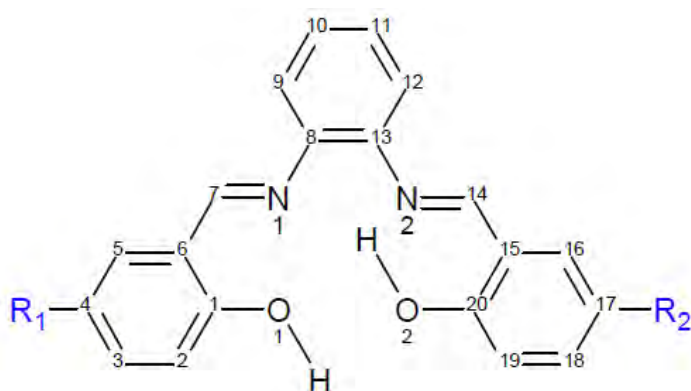






Además se observa que éstos forman interacciones Ni-Ni de tipo dímero centrosimétrico, como explicaremos más adelante.

En la tabla 4.6.1 se muestran las principales distancias de enlace (Å) de los compuestos obtenidos. La asignación de carbonos se presenta en la figura 4.6.2, aunque en algunos datos cristalográficos (anexo IV), la numeración varía, se comparan los mismos enlaces.



**Figura 4.6.2. Asignación numérica de los carbonos**

Tabla 4.6.1 Distancias de enlace seleccionadas (Å)						
Compuesto	5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	5-Cl-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	Ni-sal <sub>2</sub> fen
C(1)-O(1)	1.334 (7)	1.348 (3)	1.355 (4)	1.3050(19)	1.3077(18)	1.306(3)
C(1)-C(2)	1.408(8)	1.391(3)	1.393(5)	1.420(2)	1.413(2)	1.421(3)
C(1)-C(6)	1.409(8)	1.410(3)	1.401(4)	1.422(2)	1.424(2)	1.410(4)
C(2)-C(3)	1.375(8)	1.373(3)	1.369(4)	1.370(2)	1.384(2)	1.374(4)
C(3)-C(4)	1.379(8)	1.384(3)	1.398(4)	1.410(2)	1.407(2)	1.398(4)
C(4)-R(1)	1.901(6)	1.747(2)	1.371(3)	1.506(2)	1.3765(18)	-
C(4)-C(5)	1.383(7)	1.376(3)	1.375(4)	1.370(2)	1.371(2)	1.373(4)
C(5)-C(6)	1.408(8)	1.396(3)	1.411(4)	1.416(2)	1.412(2)	1.417(3)
C(6)-C(7)	1.446(8)	1.452(3)	1.450(4)	1.416(2)	1.423(2)	1.423(3)
C(7)-N(1)	1.276(8)	1.281(3)	1.288(4)	1.304(2)	1.298(2)	1.308(3)
C(8)-N(1)	1.431(7)	1.419(3)	1.421(4)	1.4198(19)	1.4233(19)	1.417(3)
C(8)-C(13)	1.395(8)	1.403(3)	1.408 (4)	1.393(2)	1.397(2)	1.395(3)
C(20)-O(2)	1.342(7)	1.346(3)	1.349(4)	1.3033(18)	1.3065(19)	1.312(3)
Ni-O1	-	-	-	1.8451(11)	1.8536(11)	1.8398(16)
Ni-O2	-	-	-	1.8429(10)	1.8394(11)	1.8346(18)
Ni-N1	-	-	-	1.8586(12)	1.8626(12)	1.857(2)
Ni-N2	-	-	-	1.8582(12)	1.8643(13)	1.8564(19)
Ni-Ni	-	-	-	3.2293(3)	3.2464(4)	3.2614(2)

Para realizar un análisis de cómo influye el grupo sustituyente de la posición cinco, se tiene especial atención en las distancias de enlace del C-O [C(20)-O(2)], las distancias de enlace del grupo azometino C=N [C(7)-N(1)], del enlace C-C del anillo aromático originario de la o-fenilendiamina [C(8)-C(13)] y para el enlace C(4)-R(1) donde R es el sustituyente (R = Cl, Br, Me, MeO, H); para los compuestos de coordinación también se tomó en cuenta la distancia de enlace Ni-O(1) y Ni-N(1).

#### Distancia de enlace C-O:

En la tabla 4.6.2 se indican las longitudes del enlace del C-O con su incertidumbre. Para los ligantes, la diferencia no es significativa pero en los compuestos de coordinación Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen y Ni-5-Me-sal<sub>2</sub>fen la longitud de enlace es menor en comparación con el compuesto que no posee sustituyentes, lo que nos indica que existe una mayor densidad electrónica en este enlace, es decir, el grupo sustituyente están donando densidad electrónica al sistema y por efecto de conjugación de los dobles enlaces, esta densidad puede encontrarse en este enlace, por lo que estos sustituyentes se comportan como grupos electrodonadores en posición *para* al enlace C-O.

Tabla 4.6.2. Longitud de enlace C-O (Å)	
Ligante	Distancia de enlace Å
5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	1.342±0.007
5-Cl-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	1.346±0.003
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	1.349±0.004
Compuesto de coordinación	Distancia de enlace Å
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	1.3065±0.0010
Ni-sal <sub>2</sub> fen	1.3120±0.0030
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	1.3033±0.0018

Como se tiene la elucidación del ligante y el compuesto de coordinación donde el grupo metoxi está sustituido, podemos observar que la distancia de enlace C-O disminuye cuando existe la coordinación del níquel, es decir, la densidad electrónica aumenta en este enlace cuando se coordina.

### Distancia de enlace C-N:

Para el ligante 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen la distancia de enlace es de 1.276±0.008 Å, para el 5-Cl-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen es de 1.281±0.003 Å mientras que para el 5-MeO-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen la longitud de enlace es de 1.288±0.004 Å, la diferencia no es significativa por lo que la longitud de este enlace no se ve afectada por el sustituyente. Para el compuesto Ni-5-Me-sal<sub>2</sub>fen la distancia de enlace es de 1.304±0.002 Å, para el Ni-sal<sub>2</sub>fen es de 1.298±0.002 Å y para el Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen 1.308±0.003 Å, la diferencia entre estas distancias tampoco es significativa, por lo que no afecta al enlace analizado por el cambio del sustituyente.

### Distancia de enlace Ni-O:

En la tabla 4.6.3 se encuentran las distancias de enlaces Ni-O donde aumentan para el compuesto Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen y Ni-5-Me-sal<sub>2</sub>fen en comparación con el compuesto sin sustituyentes. Esto nos indica que la densidad electrónica está disminuyendo en el enlace Ni-O como consecuencia de la disminución del enlace C-O.

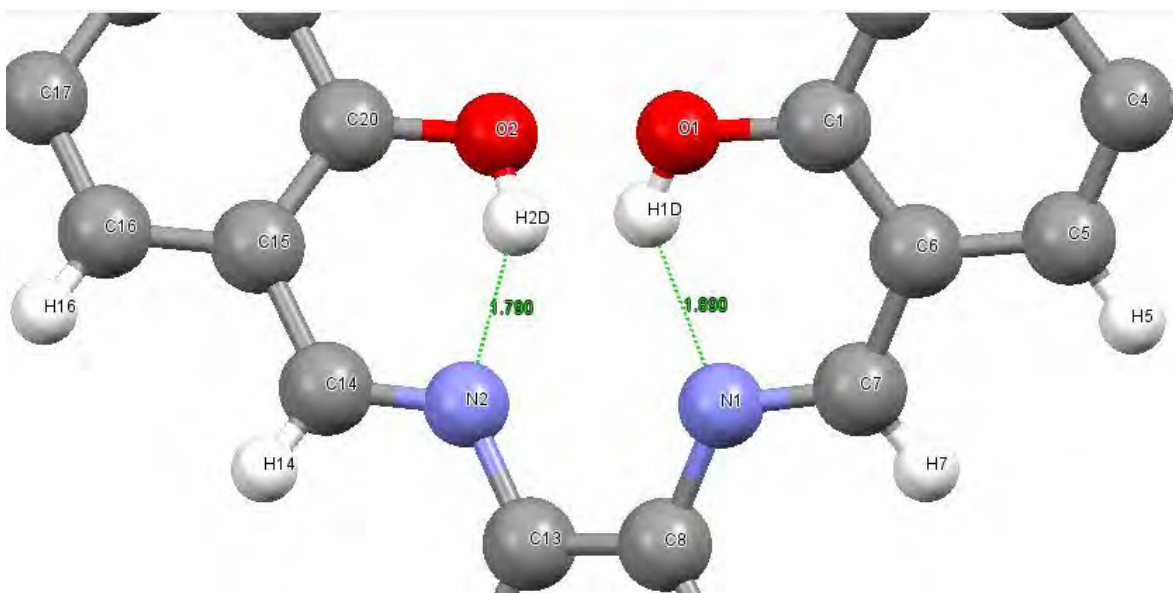
Tabla 4.6.3 Distancia de enlace Ni-O	
Compuesto de coordinación	Distancia de enlace (Å)
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	1.8536±0.0011
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	1.8451±0.0011
Ni-sal <sub>2</sub> fen	1.8346±0.0018

### Sistemas cristalinos

Los ligantes 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen y 5-Cl-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen presentan un sistema cristalino de tipo ortorrómbico mientras que el 5-MeO-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen, Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen y Ni-5-Me-sal<sub>2</sub>fen es de tipo monoclinico, el compuesto Ni-sal<sub>2</sub>fen presenta un sistema cristalino tipo triclinico (Ver anexo IV).

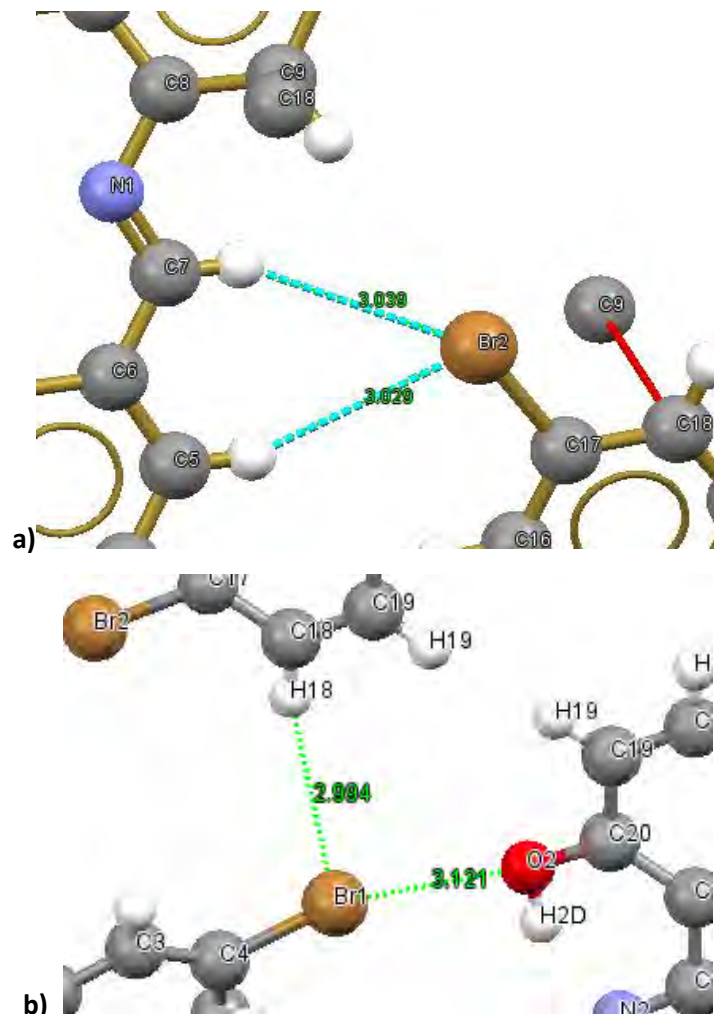
### 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen

En el caso del 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen son necesarias ocho unidades asimétricas para completar la celda. Existen dos tipos de interacciones que genera la molécula, una es de tipo intramolecular (figura 4.6.3), asociada con puentes de hidrógeno que se genera entre el nitrógeno del grupo azometino y el hidrógeno del grupo -OH con distancias de 1.890 y 1.790 Å y ángulos de 139(6) y 154(5) respectivamente, por otro lado, existen tres interacciones intermoleculares, la primera se genera con uno de los átomos de bromo y el átomo de hidrógeno del grupo azometino de otra molécula (3.039 Å), la segunda ocurre con el mismo átomo de bromo pero con uno de los hidrógenos vecinos al anillo aromático (3.029 Å) (figura 4.6.4a). La tercera interacción ocurre entre el otro átomo de bromo y el oxígeno del grupo -OH (3.121 Å), este bromo también presenta una interacción con el hidrógeno del anillo aromático de otra molécula (2.994 Å) (figura 4.6.4b).



**Figura 4.6.3 Interacciones intramoleculares N- -H del ligante 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen**

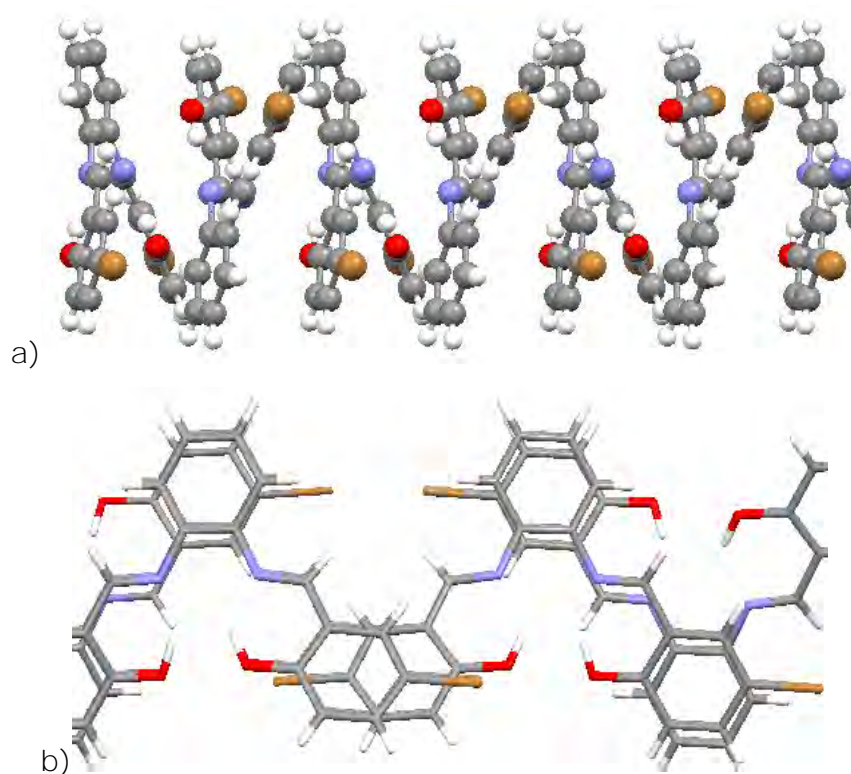
Estas interacciones intermoleculares (Br--H, Br--O) son débiles pues las distancias son más grandes en comparación con los puentes de hidrógeno.



**Figura 4.6.4 a) Interacciones intermoleculares Br - - H b) Interacciones intermoleculares Br - - O**

Con estas interacciones se genera una hélice con las moléculas **sobre el eje "c"** (figura 4.6.5a), aunque no se genera un apilamiento con los anillos aromáticos pues la molécula no se encuentra sobre el plano, existe un arreglo de las mismas en el eje **"a"** que genera una especie de agrupación con las moléculas invertidas que se presenta en la figura 4.6.5b. Las interacciones entre los centroides son débiles pues las distancias son grandes en comparación a los puentes de hidrógeno (3.695 Å, 3.922 Å y 3.748 Å), pero pueden clasificarse como interacciones de apilamiento.

El resto de los ligantes presenta interacciones y arreglos muy similares, los cuales se describen en la tabla 4.6.4.



**Figura 4.6.5 a) Hélice formada por el ligante 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en el eje “c”  
b) Arreglo entre anillos aromáticos del ligante 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen**

Tabla 4.6.4 Interacciones de los ligantes

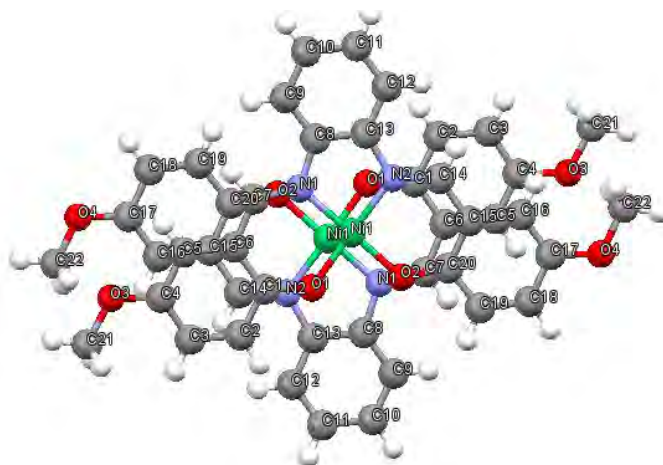
Compuesto	5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen		5-Cl-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen		5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	
Sistema cristalino	Ortorrómbico		Ortorrómbico		Monoclínico	
# unidades/celda	8		8		4	
Interacción intramolecular R-C=N -- H-O-R (Å)	1.89(6)	1.79(4)	1.83(2)	1.84(2)	1.79(3)	1.84(3)
Ángulo N -- H-O-R	139(6)	154(6)	149(2)	150(2)	147(3)	151(3)
Interacciones entre centroides (Å)	3.695		3.830		3.823	
	3.922		3.681		3.822	
	3.748		3.721			

#### Interacciones Ni-Ni:

Los compuestos Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen y Ni-5-Me-sal<sub>2</sub>fen tienen como unidad asimétrica dos moléculas del compuesto que se unen con una interacción Ni-Ni de tal manera que las dos moléculas se encuentran invertidas una con respecto a la otra (figura 4.6.6), estas interacciones son tipo dímero centrosimétrico según lo descrito por Thomas T. (30) donde se menciona este tipo de interacción para

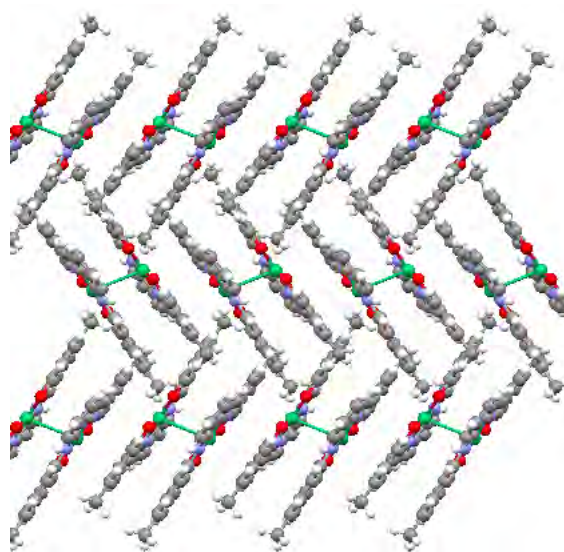
compuestos de níquel(II) con geometrías planas o casi planas y ligantes muy similares.

Al ser compuestos análogos a los tipo salen, tener una configuración electrónica  $d^8$  y poseer una geometría cuadrada plana, esta interacción metal-metal permite establecer que se trata de este tipo de dímeros. Para el Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen la distancia Ni-Ni es de 3.3464(4) Å mientras que para el Ni-5-Me-sal<sub>2</sub>fen es de 3.2293(3) Å.



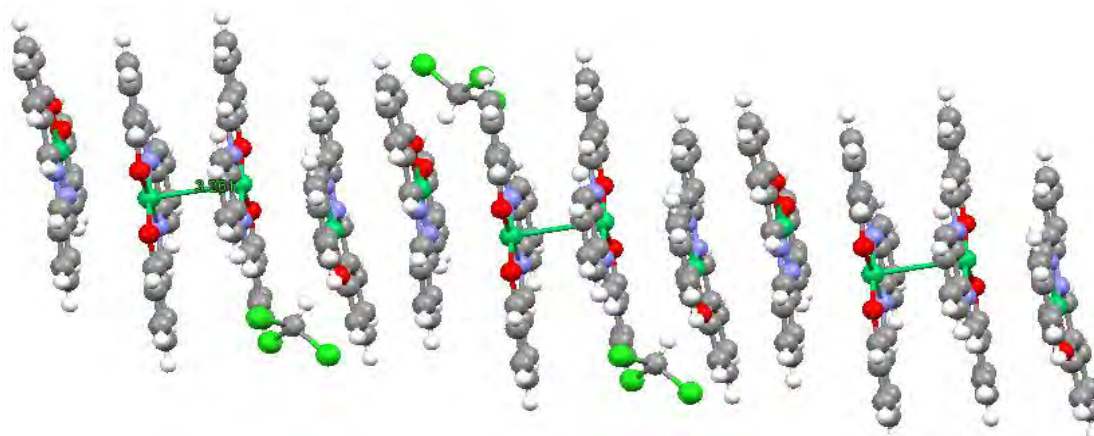
**Figura 4.6.6 Unidad asimétrica del Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen**

Las unidades asimétricas del Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen y Ni-5-Me-sal<sub>2</sub>fen se encuentran ligeramente desfasadas por lo que el acomodo de las moléculas genera láminas en forma de *zigzag* a lo largo del eje "a" de la celda unitaria (figura 4.6.7).



**Figura 4.6.7 Interacciones entre láminas del compuesto Ni-5-Me-sal<sub>2</sub>fen en el eje "a"**

En el caso del compuesto Ni-sal<sub>2</sub>fen, a pesar de tener como unidad asimétrica dos moléculas con una interacción Ni-Ni de 3.2614(2) Å, que también son de tipo dímero centrosimétrico, espacialmente, se acomodan de la siguiente manera, primero se presenta una unidad asimétrica, posteriormente se presentan dos moléculas del compuesto (sin presentar la interacción Ni-Ni) e inmediatamente se encuentra otra unidad asimétrica, este arreglo genera láminas a lo largo del eje "c" de manera diagonal (figura 4.6.8).

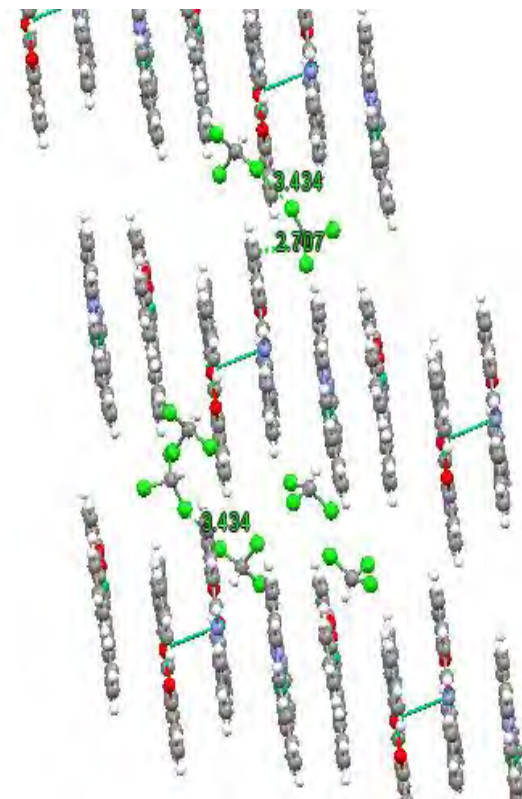


**Figura 4.6.8 Interacciones entre unidades asimétricas del compuesto Ni-sal<sub>2</sub>fen en el eje "c"**

Esto se debe probablemente, a las casi nulas interacciones intermoleculares debido a que el compuesto no presenta ningún otro grupo funcional y, como lo hemos visto en los otros compuestos, estos grupos funcionales son los que generan estas interacciones.

Las moléculas de cloroformo cristalizadas juegan un papel importante pues son las que generan la interacción con otras láminas, por lo que éstas se ordenan entre sí a lo largo del eje "c", las distancias son de 3.424 y 2.707 Å (figura 4.6.9).





**Figura 4.6.9 Interacciones entre láminas del compuesto Ni-sal<sub>2</sub>fen en el eje “c”**

#### Sistemas tipo salen

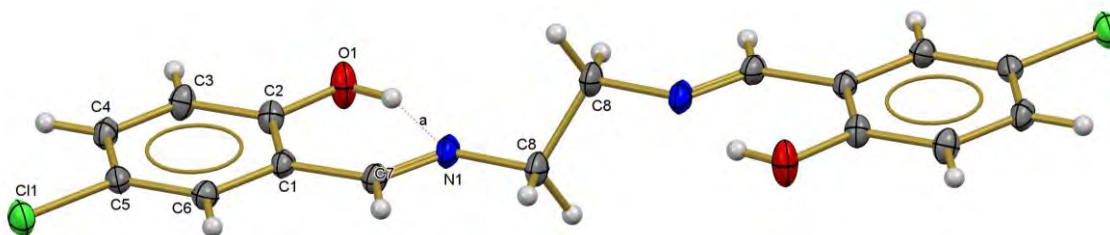
Los ligantes tipo salen son bases de Schiff que se obtienen al condensar dos equivalentes de salicialdehído con un equivalente de etilendiamina, poseen cuatro sitios de coordinación (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y son análogos a los ligantes tipo salfen, por lo que sus compuestos de coordinación se obtienen de manera similar a los Nisal<sub>2</sub>fen.

La estructura cristalina del compuesto de coordinación con el ligante tipo salen sin sustituyentes ya ha sido reportada (39). En la tesis de licenciatura de Novoa, C. (40) se realizó el estudio de los ligantes tipo salen a partir de etilendiamina con salicialdehídos sustituidos en la posición cinco, obteniendo cinco cristales, tres de los ligantes (5-Cl-H<sub>2</sub>salen, 5-Br-H<sub>2</sub>salen y 5-MeO-H<sub>2</sub>salen) y dos de los compuestos de coordinación con níquel (Ni-5-Me-salen y Ni-5-MeO-salen).

El análisis que se realiza el autor con respecto a la estructura de los ligantes es que:

“Los ligantes forman puentes de hidrógeno entre el hidrógeno del grupo hidroxilo y el nitrógeno de la imina y adquieren una simetría trans” (Novoa, 2015, p. 51).

El anillo aromático procedente de la o-fenilendiamina en los ligantes tipo salfen, le proporciona estabilidad al sistema, forzando a que los anillos aromáticos se encuentren en un mismo plano adoptando una geometría cuadrada plana ligeramente distorsionada, a diferencia de los ligantes tipo salen en donde los anillos aromáticos se encuentran en una simetría trans al enlace C-C, como se observa en la figura 4.6.10.



**Figura 4.6.10 a) Estructura cristalina de 5-Cl-H<sub>2</sub>salen (40)**

Con respecto a los compuestos de coordinación con ligantes tipo salen:

“[...] al coordinar el níquel al ligante se genera una geometría cuadrada plana y el arreglo cristalino muestra que se generan apilamientos por interacciones  $\pi$  (Novoa, 2015, p. 51).”

De acuerdo con esto, al coordinarse los ligantes tipo salen con el centro metálico Ni<sup>II</sup> adoptan una geometría cuadrada plana. Sus ángulos van desde los 86° hasta los 93°.

Como los ligantes tipo salfen son análogos a estos sistemas también adoptan este tipo de geometría al coordinarse con el metal. La mayor desviación de los ángulos para adoptar una geometría cuadrada plana ideal, se observa en el ángulo O1-Ni-O2 donde llega hasta los 83°.

Al analizar las distancias de enlace C=N de los ligantes de tipo salen y salfen, observamos que éstas no tienen diferencias significativas pero en los compuestos de coordinación, la distancia C=N es mayor para el compuesto

Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen que para el Ni-5-MeO-salen, es decir, el anillo aromático procedente de la o-fenilendiamina posee una mayor densidad electrónica que provoca una repulsión con la densidad electrónica que tiene el enlace C=N, induciendo a una elongación del mismo.

Tabla 4.6.5. Distancia de enlace C=N			
Ligante	Longitud de enlace Å	Compuesto de coordinación	Longitud de enlace Å
5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	1.276±0.008	5-Br-H <sub>2</sub> salen	1.287±0.001
5-Cl-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	1.281±0.003	5-Cl-H <sub>2</sub> salen	1.275±0.002
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	1.288±0.004	5-MeO-H <sub>2</sub> salen	1.282±0.001
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	1.304±0.002	Ni-5-Me-salen	1.296±0.002
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	1.308±0.003	Ni-5-MeO-salen	1.287±0.003
Ni-sal <sub>2</sub> fen	1.298±0.002		

Lo anterior puede explicarse también con los ángulos de enlace N1-Ni-N2, éste disminuye en los compuestos de tipo salfen, el puente que une a los dos nitrógenos tiene que disminuir pues se encuentra con un menor grado de libertad con respecto al salen, es decir, las distancias de enlace C-C tienen que ser menores (pues también existe la deslocalización de los dobles enlaces), teniendo como consecuencia que el ángulo N-Ni-N disminuya.

Toda esta densidad electrónica genera una repulsión con el enlace N=C, obligando a que este enlace sea mayor en los compuestos tipo salfen.

Tabla 4.6.6 Ángulo formado entre N1-Ni-N2 de los compuestos de coordinación con el ligante tipo salen y salfen			
Compuesto de coordinación	Ángulo (°)	Compuesto de coordinación	Ángulo (°)
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	85.06±0.06	Ni-5-MeO-salen	86.03±0.05
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	85.85±0.05	Ni-5-Me-salen	86.42±0.18
Ni-sal <sub>2</sub> fen	86.32±0.09	Ni-salen	86.90±0.20

Como el ángulo N-Ni-N está disminuyendo es necesario que el ángulo O-Ni-N se modifique, siendo mayor en los compuestos de tipo salfen.

Tabla 4.6.7 Ángulo formado entre N1-Ni-O1 de los compuestos de coordinación con el ligante tipo salen y salfen			
Compuesto de coordinación	Ángulo (°)	Compuesto de coordinación	Ángulo (°)
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	95.22±0.05	Ni-5-MeO-salen	93.77±0.05
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	95.23±0.05	Ni-5-Me-salen	94.85±0.12
Ni-sal <sub>2</sub> fen	95.46±0.08	Ni-salen	94.80±0.10

En las distancias de enlace Ni-O no se observan diferencias significativas.

Tabla 4.6.8 Distancia de enlace Ni-O			
Compuesto de coordinación	Longitud de enlace (Å)	Compuesto de coordinación	Longitud de enlace (Å)
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	1.8536±0.0011	Ni-5-MeO-salen	1.8505±0.001
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	1.8451±0.0011	Ni-5-Me-salen	1.8490±0.003
Ni-sal <sub>2</sub> fen	1.8346±0.0018	Ni-salen	1.8440±0.002

Las distancias de enlace C-O no tienen diferencias significativas pero se observa muestran una tendencia a ser mayores en los compuestos de tipo salen.

Tabla 4.6.9. Distancia de enlace C-O			
Compuesto	Longitud de enlace Å	Compuesto	Longitud de enlace Å
5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	1.3420±0.0070	5-Br-H <sub>2</sub> salen	1.3530±0.0060
5-Cl-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	1.3460±0.0030	5-Cl-H <sub>2</sub> salen	1.3479±0.0013
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	1.3490±0.0040	5-MeO-H <sub>2</sub> salen	1.3560±0.0030
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	1.3033±0.0018	Ni-5-Me-salen	1.3200±0.0040
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	1.3065±0.0010	Ni-5-MeO-salen	1.3125±0.0017
Ni-sal <sub>2</sub> fen	1.3120±0.0030		

El ángulo formado entre O1-Ni-O2 disminuye en los compuestos de tipo salfen como consecuencia de un arreglo en el sistema.

El ángulo O-Ni-N es mayor en los compuestos tipo salfen por lo tanto el ángulo O1-Ni-O2 disminuye con respecto a los compuestos tipo salen.

El ángulo O-Ni-N es menor en los compuestos tipo salen por lo tanto el ángulo O1-Ni-O2 aumenta con respecto a los compuestos tipo salfen.

Tabla 4.6.10 Ángulo formado entre O1-Ni-O2 de los compuestos de coordinación con el ligante tipo salen y salfen			
Compuesto de coordinación	Ángulo (°)	Compuesto de coordinación	Ángulo (°)
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	84.12±0.05	Ni-5-MeO-salen	85.80±0.04
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	83.00±0.05	Ni-5-Me-salen	83.89±0.16
Ni-sal <sub>2</sub> fen	83.05±0.08	Ni-salen	84.60±0.10

En el caso de las interacciones Ni-Ni se observa que es mayor en los compuestos Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen y Ni-sal<sub>2</sub>fen en comparación con sus análogos, mientras que para el Ni-5-Me-sal<sub>2</sub>fen es menor que el compuesto Ni-5-Me-salen, **probablemente porque** “[...este compuesto forma interacciones de tipo cadena...]” (Novoa, 2015, p. 55), es decir se tienen interacciones entre átomos de níquel de manera sucesiva Ni-Ni-Ni, lo que genera que estas interacciones sean más débiles y grandes en comparación con el análogo de tipo salfen (Ni-5-Me-sal<sub>2</sub>fen).

Tabla 4.6.11 Distancia de enlace Ni-Ni Å			
Compuesto de coordinación	Longitud (Å)	Compuesto de coordinación	Longitud (Å)
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	3.3464(4)	Ni-5-MeO-salen	3.1883(3)
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	3.2293(3)	Ni-5-Me-salen	3.3548(2)
Ni-sal <sub>2</sub> fen	3.2614(2)	Ni-salen	3.1328(5)

#### 4.7. Espectrometría de masas (CG-EM)

La espectrometría de masas es una técnica utilizada para establecer las masas moleculares y la estructura química de determinadas sustancias. La base de esta técnica reside en la formación de iones a partir de moléculas neutras, que, a través de un sistema de separación de iones formados (de acuerdo a su relación masa-carga) pasan por un sistema de detección para poder llevar a cabo el análisis de los datos obtenidos.

En condiciones experimentales idénticas, una sustancia producirá siempre los mismos fragmentos iónicos y con idéntica abundancia, esto equivale a decir que el espectro de masas siempre es el mismo y, por lo tanto, es posible la identificación de un compuesto.

En los espectros de masas podemos observar varios picos, los cuales se asocian a diferentes fragmentos con carga. El ión molecular ( $M^+$ ) presenta la misma masa que la molécula neutra, mientras que el pico base es el pico con mayor abundancia que pueda originarse en la fragmentación del compuesto y que, con su abundancia, se hace la relación de la intensidad relativa de los iones fragmento  $\left( \frac{\text{Abundancia}_{\text{pico } n}}{\text{Abundancia}_{\text{pico base}}} \times 100\% \right)$ . En la tabla 4.7.1 se muestran los resultados generales de los espectros, se eligieron los picos con mayor intensidad relativa además del pico base, que, en algunos casos es el mismo que el ión molecular, por lo que se considera la molécula más estable.

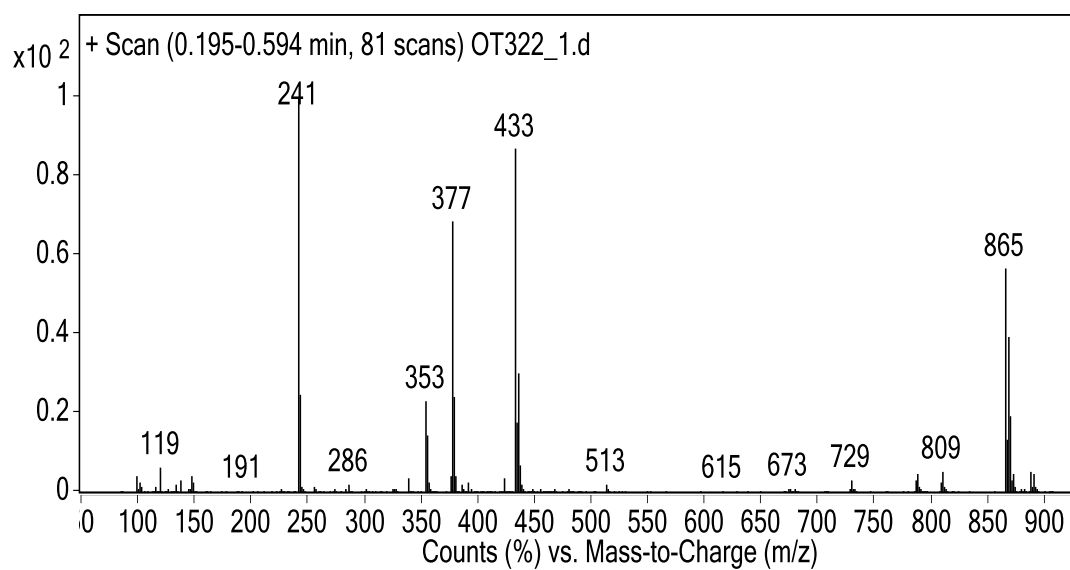
Como la técnica que se utilizó involucra un cromatografo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, las muestras debían ser solubles en disolventes volátiles por lo que los espectros de masas de algunos compuestos no se pudieron obtener.

Compuesto	M. M. (g/mol)	Ion molecular	Intensidad Relativa	Pico base	Intensidad relativa	Pico	Intensidad relativa	Pico	Intensidad relativa
5-Cl-H <sub>2</sub> -sal <sub>2</sub> fen	385	385	14%	247	100%	245	22%	248	13%
Ni-Cl-H <sub>2</sub> -sal <sub>2</sub> fen*	442	-	-	-	-	-	-	-	-
5-Br-H <sub>2</sub> -sal <sub>2</sub> fen	474	474	68%	288	100%	289	100%	301	30%
Ni-5-Br-sal <sub>2</sub> fen*	530	-	-	-	-	-	-	-	-
5-Me-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	344	345	39%	227	100%	225	20%	346	13%
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	401	401	100%	401	100%	801	61%	225	33%
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	376	377	48%	243	100%	244	14%		
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	433	433	87%	241	100%	377	68%	865	57%
5-OH-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	348	349	100%	349	100%	227	66%	393	60%
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	405	405	28%	227	100%	229	18%	809	7%
5-NO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	406	407	100%	256	100%	242	41%	353	20%
Ni-5-NO <sub>2</sub> -sal <sub>2</sub> fen*	463	-	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	316	317	100%	317	100%	211	62%	242	9%
Ni-sal <sub>2</sub> fen	373	373	100%	373	100%	375	38%	211	15%

(\*) Espectros en los que no se obtuvieron resultados

En algunos compuestos se presenta un pico mucho mayor al valor de la masa molar, por ejemplo en el espectro de masas del Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen (figura 4.7.1) existe un pico en 865. Este corresponde al doble de la masa molar más una unidad de masa ( $2 \times 432 = 864 + 1 = 865$ ), lo que nos confirma que este compuesto se estabiliza formando dímeros de tipo centrosimétrico, como se explicó en la sección de difracción de rayos X.

También es posible notar la isotopía del níquel (<sup>58</sup>Ni-68.07%, <sup>60</sup>Ni-26.23%) ya que se localiza un pico en M<sup>+2</sup>, que en este caso es 433+2=435 con intensidad relativa del 30%.



**Figura 4.7.1 Espectro de masas del Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen**

En la tabla 4.7.2 se presenta la estructura propuesta del pico base de los compuestos.

Tabla 4.7.2 Estructura propuesta del pico base

Compuesto	M.M. (g/mol)	Ión molecular (m/z)	Pico base (m/z)	Estructura propuesta del pico base
5-Cl-H <sub>2</sub> -sal <sub>2</sub> fen	385	385	247	
5-Br-H <sub>2</sub> -sal <sub>2</sub> fen	474	474	288	
5-Me-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	344	345	227	



Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	400	401	401	
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	376	377	243	
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	433	433	241	
5-OH-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	348	349	349	
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	405	405	227	
5-NO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	406	407	407	

#### 4.8. Efecto del sustituyente del anillo aromático en las propiedades de los compuestos

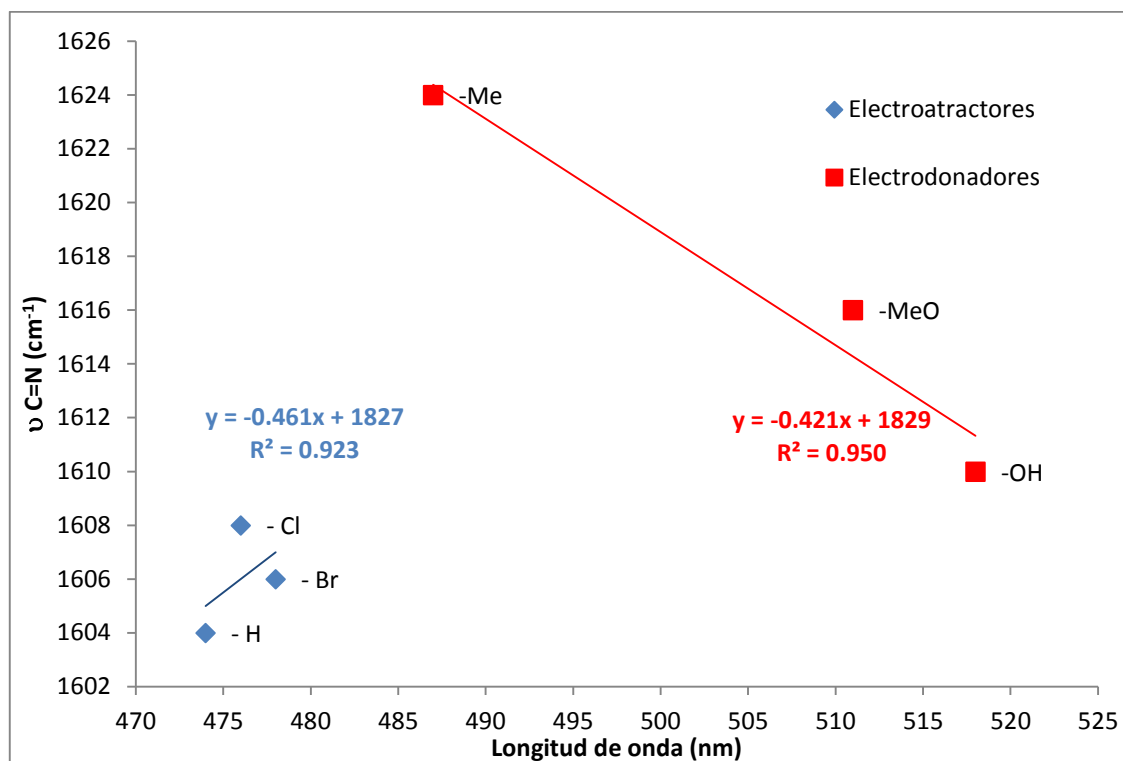
La retrodonación se da en algunos compuestos de coordinación en donde el metal recibe densidad electrónica por parte de los ligantes a través de un enlace tipo sigma y a su vez dona densidad electrónica al ligante a través de un enlace tipo  $\pi$ . Esto conduce a una disminución en los valores de la frecuencia de vibración del enlace, que puede ser medido usando espectroscopia de IR.

Para ello graficamos la frecuencia de vibración en  $\text{cm}^{-1}$  del enlace C=N del espectro de infrarrojo, contra el máximo de absorbancia, en nm, de la banda de transferencia de carga en el espectro de absorbancia de los compuestos de coordinación, ya que esta banda se ve afectada directamente por qué tanta densidad electrónica aporte o retire el ligante al entorno químico del centro metálico.

Tabla 4.8.1 Frecuencia de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ ) y longitud de onda (nm) de la transferencia de carga para los compuestos de coordinación

Compuesto	$\nu_{\text{C=N}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)
Ni-sal <sub>2</sub> fen	1604	474
Ni-5-Br-sal <sub>2</sub> fen	1606	478
Ni-5-Cl-sal <sub>2</sub> fen	1608	476
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	1624	487
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	1616	511
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	1610	518

En la figura 4.8.1 se muestra el gráfico y podemos observar que es posible identificar que se forman dos grupos, uno que está conformado por los compuestos con sustituyentes electrodonadores (-Me, -MeO y -OH) mientras que los sustituyentes -Cl y -Br forman otro grupo, que se comportan como sustituyentes electroattractores. El compuesto sin sustituyente presenta una tendencia hacia los grupos electroattractores.



**Figura 4.8.1 Frecuencia de vibración del enlace C=N en  $\text{cm}^{-1}$  contra máximo de absorción de la transferencia en nm**

Del análisis de la gráfica anterior podemos observar que la frecuencia de vibración del enlace C=N es más sensible al cambio de un sustituyente electrodonador desplazándola a mayores valores en comparación con un grupo electroattractor en la posición número cinco.

También es posible señalar que para los grupos electrodonadores el máximo de absorción asociado a las transferencias de carga se ve desplazado a mayores valores de longitud de onda, pues estos grupos al donar densidad electrónica al sistema, facilitan las TCLM realizando contribuciones de electrones  $p$  llenos a orbitales  $d$  vacíos del metal, afectando de manera fundamental al enlace C=N en comparación con los grupos electroattractores.

Al graficar la frecuencia de vibración del enlace C-O contra el máximo de absorción de la transferencia de carga (figura 4.8.2), se observa que existe una tendencia de todos los grupos a excepción del Ni-5-Br-sal<sub>2</sub>fen quizá por un error en la asignación de las bandas del espectro de infrarrojo; cuanto más es la

capacidad donadora del sustituyente mayor es la influencia a este enlace y el máximo de absorción se desplaza hacia mayores valores de longitud de onda.

Tabla 4.8.2 Frecuencia de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ ) y longitud de onda (nm) de la transferencia de carga para los compuestos de coordinación

Compuesto	$\nu_{\text{C-O}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)
Ni-sal <sub>2</sub> fen	1195	474
Ni-5-Br-sal <sub>2</sub> fen	1328	478
Ni-5-Cl-sal <sub>2</sub> fen	1190	476
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	1213	487
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	1213	511
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	1220	518

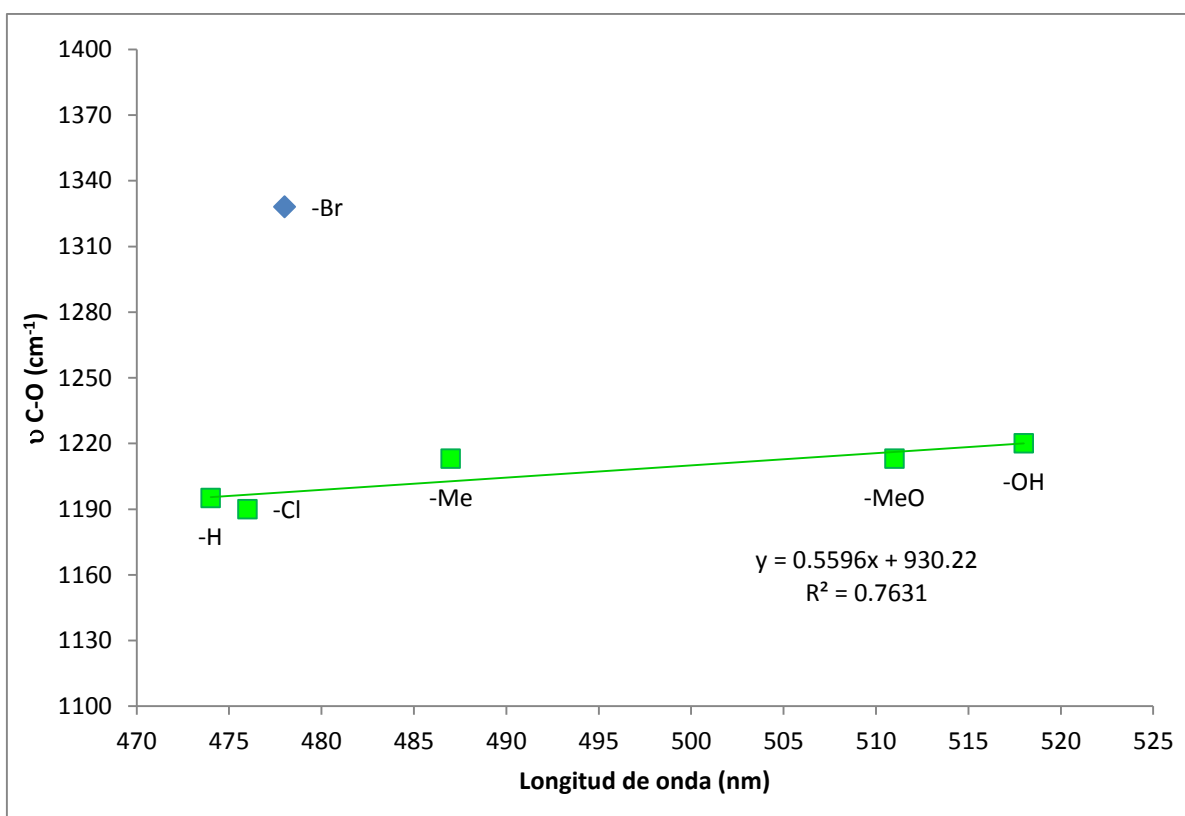


Figura 4.8.2 Frecuencia de vibración del enlace C-O en  $\text{cm}^{-1}$  contra máximo de absorción de la transferencia en nm

Los efectos de los sustituyentes, a menudo, se discuten en términos de los parámetros de Hammett. Las constantes de Hammett, se correlacionan con una propiedad de los compuestos como el potencial de reducción, la frecuencia de vibración o la energía de la transferencia de carga. (41)

La ecuación de Hammett es una relación lineal propuesta por Louis Planck Hammett que describe la relación entre el cambio de la energía libre y el efecto que ejerce un sustituyente en las propiedades electrónicas, para ello se estudiaron reacciones de ionización de diferentes ácidos benzoicos sustituidos en posición *meta* y *para*. (42)

La ecuación es la siguiente

$$\log\left(\frac{K}{K_0}\right) = \sigma\rho$$

Donde K es la constante de ionización del compuesto sustituido.

$K_0$  es la constante de ionización del compuesto sin sustitución.

La constante del sustituyente ( $\sigma$ ) indica la relación entre la atracción o donación de densidad electrónica de un sustituyente que afecta las propiedades electrónicas en un anillo de benceno.

La constante de reacción ( $\rho$ ) nos indica la sensibilidad de la reacción frente a las características electrónicas de los sustituyentes, es decir, al cambio en  $\sigma$ ; es la constante de proporcionalidad y la pendiente cuando se gráfica la ecuación.

Los efectos que toman en cuenta las constantes del sustituyente ( $\sigma$ ) son efectos de resonancia, inductivo y de tipo electrostático. Cuando existe un efecto inductivo entre un grupo sustituyente y el centro de reacción la ecuación de Hammett es válida. Sin embargo, cuando la resonancia es posible entre el grupo sustituyente y el centro de reacción, esta resonancia afecta a la velocidad de equilibrio además del efecto inductivo. (43) (44)

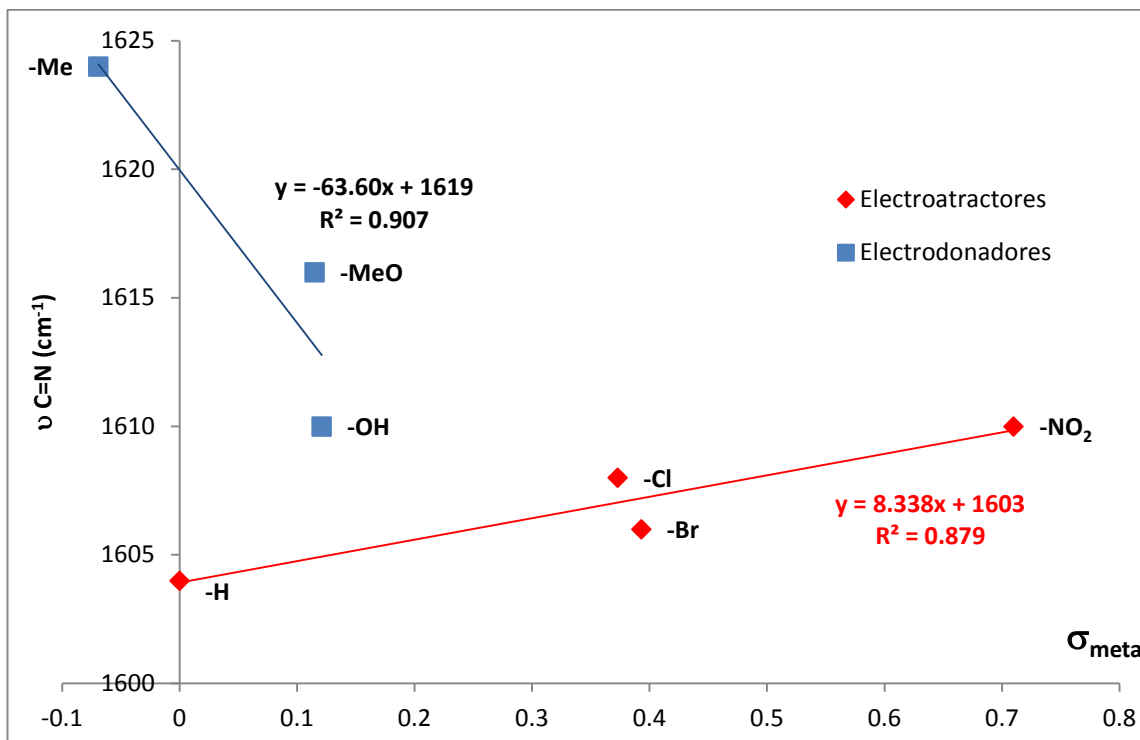
En la tabla 4.8.3 se presentan los valores de las sigmas de Hammett en posición *para* y *meta* para los sustituyentes utilizados, para los sustituyentes electrodonadores el valor de la  $\sigma$  es negativo, mientras que para los electroattractores es positivo.

Tabla 4.8.3 Valores de sigma de Hammett para los sustituyentes en posición para y meta		
Sustituyente	$\sigma_{\text{para}}$	$\sigma_{\text{meta}}$
-Cl	0.227	0.373
-Br	0.232	0.393
-NO <sub>2</sub>	0.778	0.710
-H	0.000	0.000
-Me	-0.170	-0.069
-MeO	-0.268	0.115
-OH	-0.370	0.121

Se realizó el gráfico de la sigma de Hammett en posición *meta* contra la frecuencia de vibración del enlace C=N, (el cual se muestra en la figura 4.8.3) para los grupos electrodonadores esta frecuencia va aumentando en comparación con los grupos electroattractores, es decir, se requiere de una mayor energía para hacerlo vibrar.

La magnitud de la pendiente es una medida cuantitativa de cómo afecta las características electrónicas de los sustituyentes a la frecuencia de vibración del enlace C=N, un sustituyente que dona densidad electrónica al sistema genera una mayor influencia en la vibración del enlace C=N pues el valor absoluto de la pendiente es mayor en comparación con la pendiente de la curva de los grupos electroattractores.

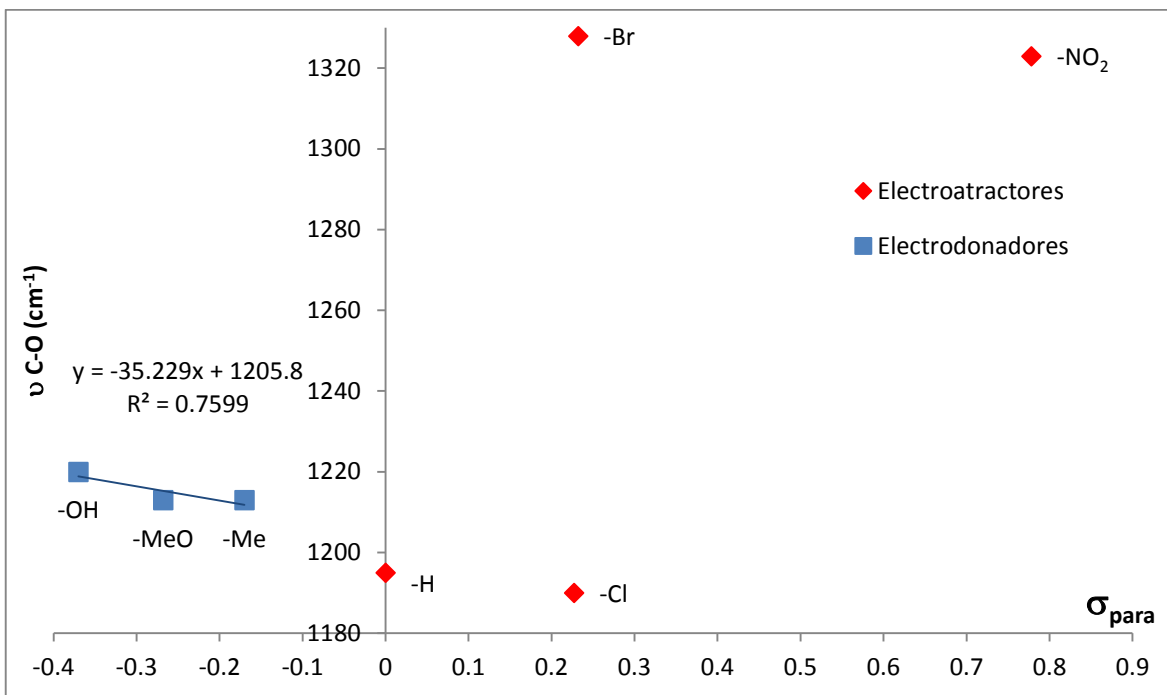
Esto no quiere decir que un sustituyente electroattractor no genera influencia en la vibración del enlace C=N, como la capacidad donadora de estos grupos es nula o casi nula se esperaría que tuvieran frecuencias que disminuyeran conforme aumenta su capacidad atractora, pero el cambio de pendiente nos indica que, por ejemplo en el caso del sustituyente -NO<sub>2</sub>, su capacidad atractora es tal que puede generar que el centro metálico esté recibiendo densidad electrónica para estabilizar esta deficiencia.



**Figura 4.8.3** Gráfico de  $\nu_{C=N}$  en función de la sigma de Hammett en posición *meta*

Debido a que el sustituyente se encuentra en posición *para* con respecto al enlace C-O, la longitud de este enlace se ve afectado como lo muestra el método de difracción de rayos X, lo que repercute en la frecuencia de vibración de este enlace, se realizó el gráfico de la sigma de Hammett en posición *para* contra la frecuencia de vibración C-O (figura 4.8.4). Para la frecuencia de vibración del enlace C-O, se utilizó el valor más alto de la longitud de onda de las dos señales que presentaba el espectro de infrarrojo.

Es posible observar que, en el caso de los sustituyentes electrodonadores, existe una tendencia en la frecuencia de vibración debido a que, la densidad electrónica que dona este sustituyente al anillo aromático afecta directamente al enlace C-O por efecto de conjugación, por lo que al cambiar el sustituyente por uno con una mayor capacidad electrodonadora, la frecuencia de vibración se verá desplazada hacia mayores números de onda.



**Figura 4.8.4** Gráfico de  $\nu_{C-O}$  en función de la sigma de Hammett en posición *para*

Como la frecuencia de vibración disminuye cuando disminuye la capacidad electrodonadora, si se extendiera la línea azul correspondiente a los compuestos con sustituyente  $-Cl$  y el compuesto sin sustituyente ( $-H$ ), se encontrarían dentro de esta tendencia, teniendo frecuencias de vibración menores pues en el caso del  $-Cl$ , la capacidad donadora es nula o casi nula (pues es un sustituyente atractor), sin embargo, esta no es una tendencia en los grupos electroattractores que pudiera ser atribuida a una conjugación del sistema, pues la capacidad de estos grupos de atraer densidad electrónica tiene como consecuencia que el sistema tenga que estabilizar la disminución de la densidad electrónica por medio de los átomos de nitrógeno a través del centro metálico o del otro enlace C-O, teniendo diferentes posibilidades para atraer densidad electrónica. El estudio de compuestos con otros sustituyentes electroattractores podría corroborar esta idea.

Hay que recordar que las sigmas de Hammett describen las contribuciones  $\sigma$  en estos compuestos de coordinación pero también existen contribuciones  $\pi$  por parte del ligante que afectan, los cuales no se toman en cuenta y esto pudiera ser la causa de que algunas propiedades no tengan un comportamiento lineal.



## Capítulo 5. Conclusiones

★ Se lograron obtener los ligantes tipo salfen y sus correspondientes compuestos de coordinación con Ni<sup>II</sup> con un grupo sustituyente en la posición cinco del anillo aromático, con lo que se logró obtener la familia de estos compuestos.

★ El tipo de sustituyente en la posición cinco del anillo aromático, afecta en la densidad electrónica del centro metálico, pues la donación o atracción del sustituyente genera cambios en las propiedades del compuesto de coordinación como el color del mismo.

★ Los compuestos de coordinación sintetizados poseen como centro metálico al Ni<sup>2+</sup> con configuración d<sup>8</sup>, como el ligante se encuentra coordinado con 2 átomos de nitrógeno y dos átomos de oxígeno, el compuesto posee una geometría cuadrada en estado sólido y por lo tanto son compuestos diamagnéticos de bajo espín.

★ El sistema aromático proveniente de la o-fenilendiamina le proporciona una estabilidad adicional al sistema, disminuyendo la distorsión de los mismos en comparación con los compuestos análogos de tipo salen.

★ En difracción de rayos X se observó que las distancias de enlace se ven afectadas cuando se tiene un sustituyente en la posición cinco.

El grupo MeO se comportan como un grupo electrodonador en la posición *para* al enlace C-O, disminuyendo la longitud del enlace. La distancia del enlace C=N es mayor para los compuestos Nisalfen que para los Nisalen. Además de que los ángulos formados entre O1-Ni-O2 y N1-Ni-N2 disminuyen en los compuestos de tipo salfen mientras que el ángulo O-Ni-N aumenta en comparación con los compuestos tipo Nisalen.

★ Los compuestos de coordinación forman unidades asimétricas con dos moléculas que se unen con una interacción Ni-Ni de tipo dímero centrosimétrico, los cuales se observan en los espectros de masas y en

difracción de rayos X. Estas interacciones presentan distancias mayores en los compuestos Nisalfen en comparación con sus análogos de Nisalen.

★ Los ligantes forman interacciones de tipo intramolecular entre el nitrógeno del grupo azometino y el hidrógeno del grupo –OH, debido a la baja flexibilidad que proporciona el anillo aromático. Las interacciones entre los centroides provocan un arreglo con los anillos aromáticos de tal manera que se generan láminas.

★ En resonancia magnética nuclear se observó que los sustituyentes OMe, OH y Me generan un mayor efecto de apantallamiento que el sustituyente con Br. Los grupos Me, OH y Me donan densidad electrónica al sistema y por efecto de conjugación, al enlace C-O, lo que provoca que el hidrógeno unido a éste se encuentre más apantallado desplazando la señal a valores menores de ppm.

★ Un sustituyente con mayor capacidad electrodonadora genera una mayor influencia en la vibración del enlace C=N que se encuentra en posición *meta*.

★ Debido a que el sustituyente se encuentra en posición *para* con respecto al enlace C-O, la longitud de este enlace se ve afectada, con ello entre más capacidad donadora tenga, la frecuencia de vibración se verá más afectada hacia mayores números de onda.

## Capítulo 6. Perspectivas

- \* Se propone evaluar la afinidad de estos compuestos frente a ciertos cationes lantánidos, logrando estabilizar iones lantánido a través del átomo de oxígeno generando especies dimetálicas ( $Ni\mu OLn$ ) que pueden ser utilizados en nuevos métodos de detección y separación de los mismos.
- \* Se propone realizar el estudio electroquímico de los compuestos de coordinación para determinar los potenciales de media onda de los mismos, con el fin de hacer correlaciones con los sustituyentes.

## Capítulo 7. Referencias

1. **Sharpre, A.G.** *Química Inorgánica*. s.l. : Reverte, 1993. págs. 620-683.
2. **R., Rodríguez.** *Complejos metálicos con tiosemicarbazonas*. USC. 2007. pág. 295, Tesis doctoral.
3. *Chemistry of Ni<sup>2+</sup> in Urease*. **ambelli B., Musiani F.** 7, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 44, págs. 520-530.
4. *Copper-Zinc Superoxide Dismutase: Theoretical Insights into the Catalytic Mechanism*. **Pelmenschikov V., Siegbahn P.** 9, 2005, *Inorganic Chemistry*, Vol. 44, págs. 3311-3320.
5. *Review: Type-2 copper-containing enzymes*. **MacPherson I., Murphy M.** 2007, *Cellular and Molecular Life Sciences*, Vol. 64, págs. 2887-2899.
6. *Nickel Superoxide Dismutase: Structural and Functional Roles of Cys2 and Cys6*. **Ryan K., Johnson O., Cabelli D., Brunold T., Maroney M.** 15, Diciembre de 2010, *Journal Biological Inorganic Chemistry*, Vol. 5, págs. 795-807.
7. **UIPAC.** *Glossary of the names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure*. [En línea] [Citado el: 25 de Marzo de 2014.] <http://goldbook.iupac.org/S05498.html>.
8. *Metal-salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects*. **Cozzi, P. G.** s.l. : Chem. Soc. Rev., Vol. 33, págs. 410-421.
9. *Hugo schiff, schiff bases and a century of b-lactam synthesis*. **Tidwell, Thomas.** 2008, *Angew. Chem. Int.*, Vol. 47, págs. 1016-1020.
10. **Khemani L. D., Srivastava M. M., Srivastava S.** *Chemistry of phytopotentials: health, energy and environmental perspectives*. Alemania : Springer, 2012. págs. 217-221.
11. *Schiff bases – interesting range of applications in various fields of science*. **BRODOWSKA Katarzyna, ŁODYGA-CHRUŚCIŃSKA Elżbieta.** 2, 2014, *Science technique*, Vol. 68, págs. 129-134.
12. *Applications of metal complexes of Schiff bases- A review*. **Kumar S., Nath D., Saxena P.** Marzo de 2009, *Journal of S.*
13. **Piet, Leeuwen.** *Homogeneous catalysis: Understanding the Art*. Holanda : Kluwer Academic Publishers, 2004. págs. 305-313.
14. *A Review of Chemistry and Biological Importance of Schiff Base*. **Meenachi S., Chitra S.** 1, 2014, *International Journal of Scientific Research and Reviews*, Vol. 3, págs. 8-18.
15. *Review on Schiff bases and their metal complexes as organic photovoltaic materials*. **Wesley A., Kalidasal K., Neelakantan M.** 2014, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 36, págs. 220-227.

16. *Lanthanide(III) compounds with the N2O4-donor Schiff base*. Cristóvão B., Hnatejko Z. 2015, *Journal of Molecular Structure*, págs. 50–55.
17. *Síntesis y caracterización de compuestos con bases de schiff tetradentadas y lantánidos*. García A., Ruiz L., Díaz D. 2, 2000, *Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, Vol. 3, págs. 84-92.
18. *Recent pharmacological advancements in schiff bases: a review*. Murtaza G., Mumtaz A., Ahmed F. 4, 2014, *Acta Poloniae Pharmaceutica*, Vol. 71, págs. 531-535.
19. *Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities*. Da Silva C., Da Silva D, Modolo L. 2011, *Journal of Advanced Research*, Vol. 2, págs. 1-8.
20. *4,4'-Dimethoxy-2,2'-[1,2-phenylene-bis(nitrilomethylidyne)]diphenol*. Eltaher Eltayeb, Naser; 2007, *International Union of Crystallography*, Vol. E63, págs. o3234-o3235.
21. *Crystal structure of bis-N,N'-p-chloro-salicylideneamine-1,2-diaminobenzene*. Elerman, Yalcin. 9, 1994, *Journal of Chemical Crystallography*, Vol. 24, págs. 603-606.
22. *5,5'-Dimethoxy-2,2'-[1,2-phenylene-bis(nitrilomethylidyne)]diphenol*. Eltaher Eltayeb, Naser. 2007, *International Union of Crystallography*, Vol. E63, págs. o3234-o3235.
23. *{2,20-[o-Phenylenebis(nitrilomethanylylidene)]diphenolato-k4O,N,N'O'}-nickel(II) monohydrate*. Ghaemi A., Fayyazi K., Keyvani B., Weng S. y Tiekink E. 2011, *Acta Crystallographica Section E*, Vol. E67, págs. m1481–m1482.
24. *Aqua{4,40-dimethoxy-2,20-[1,2-phenyl-enebis(nitrilomethylidyne)]diphenolato-k4O,O',N,N'}zinc(II)*. Eltaher N., Guan S., Chantrapomma S., Fun H. y Ibrahim K. 2007, *Acta Crystallographica Section E*, Vol. E63, págs. m1633–m1634.
25. *{2,20-[4,5-Dibromo-o-phenylenebis(nitrilodimethylidyne)]diphenolato-k4O,N,N0,O0}(methanol-j O)copper(II)*. J., Xing. 2009, *Acta Crystallographica Section E*, Vol. E65, págs. m469.
26. *Aqua{4,40-dimethoxy-2,20-[1,2-phenyl-enebis(nitrilomethylidyne)]diphenolato-k4O,O',N,N'}zinc(II)*. Eltayeb N., Teoh S., Chantrapomma S., Fun H., Ibrahim K. 2007, *Acta Crystallographica Section E*, Vol. E63, págs. m1633–m1634.
27. *Bissalicylidene-o-phenylenediimine as a solve extraction-spectrophotometric reagent for Nickel(II)*. Aggett J., Richardson R. 1980, *Analyst*, Vol. 105, págs. 1188-1120.
28. *Crystal structure and characterization of 1,2-N,Ndisalicydene-phenylamineato nickel(II) complex*. Wang J., Bei F., Xu X., Yang X. 11, 2003, *Journal of Chemical Crystallography*, Vol. 33, págs. 845-849.

29. **[Ni(3-OMe-salophene)]: A potent agent with antitumor activity.** Lee S., Hille A., Frias C., Kater B., Bonitzki B. 2010, *Journal Medical Chemical*, Vol. 53, págs. 6064-6070.
30. **Metal-Metal Interactions in Transition-metal Complexes Containing Infinite Chains of Metal Atoms.** Thomas T., Underhill A. 1, 1972, *Chemistry Society Review*, págs. 99-120.
31. **Ni(salen): a System That Forms Many Solvates with Interacting Ni Atoms.** Siegler M., Lutz M. 2, 2009, *American Chemical Society*, Vol. 9, págs. 1194–1200.
32. **Synthesis and characterization of a novel schiff base metal complexes and their application in determination of iron in different types of natural water.** Mostafa K., Eman I., Gehad M., Ehab Z., Ahmed B. 2012, *Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 2, págs. 13-21.
33. **Efficient, convenient and mild three component template preparation and caharacterization of some new schiff base complexes.** Naeimi H., Karshenas A. 2013, *Journal of the chinese chemical society*, Vol. 60, págs. 997-1002.
34. **Spectral studies of complexes of nickel(II) with tetradentate schiff bases having N2O2 donor groups.** Garg B., Nandan K. 2002, *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 59, págs. 229-234.
35. A., Lever. *Inorganic electronic spectroscopy*. Segunda. s.l. : Elsevier, 1986. págs. 534-542.
36. SDBS. *Spectral Database for Organic Compouds SDBS*. [En línea] [Citado el: 12 de Noviembre de 2015.] [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi).
37. **[Ni(3-OMe-salophene)]: A Potent Agent with Antitumor Activity.** Lee S., Hille A., Frias C., Kater B. 16, 2010, *Journal Medicinal Chemistry*, Vol. 53, págs. 6064-6070.
38. **Diamagnetic corrections and Pascal's Constants.** Bain G., Berry J. 4, 2008, *Journal of chemical education*, Vol. 85, págs. 532-536.
39. **[N,N00-Ethylenebis(salicylideneiminato)]nickel(II)chloroform solvate.** 2005, *Acta Crystallographica*, Vol. E61, págs. m385-m386. Section E.
40. Novoa R., Cynthia. **Estudio del efecto de la modificación del sustituyente del anillo aromático en ligantes tipo salen y sus compuestos de coordinación de Ni(II).** UNAM. 2015. págs. 51-55, Tesis de licenciatura.
41. **Electronic properties of para-substituted thiophenols and disulfides from 13C NMR spectroscopy and an initio calculations: relations to the Hammett parameters and atomic charges.** Sengar R., Nemykin V., Basu P. 2003 : s.n., *New Journal Chemical*, Vol. 27, págs. 1115-1123.
42. Gutsche D., Pasto D. *Fundamentos de química orgánica*. s.l. : Reverté, 1979. pág. 564.
43. Thornton R., Neilson R. *Química orgánica*. s.l. : Pearson, 1990. pág. 821.

44. Korolkovas A., Burckhalter J. *Compendio esencial de química farmacéutica*. s.l. : Reverté, 1983. pág. 62.

## Capítulo 8. Anexos

### I. Espectros de infrarrojo

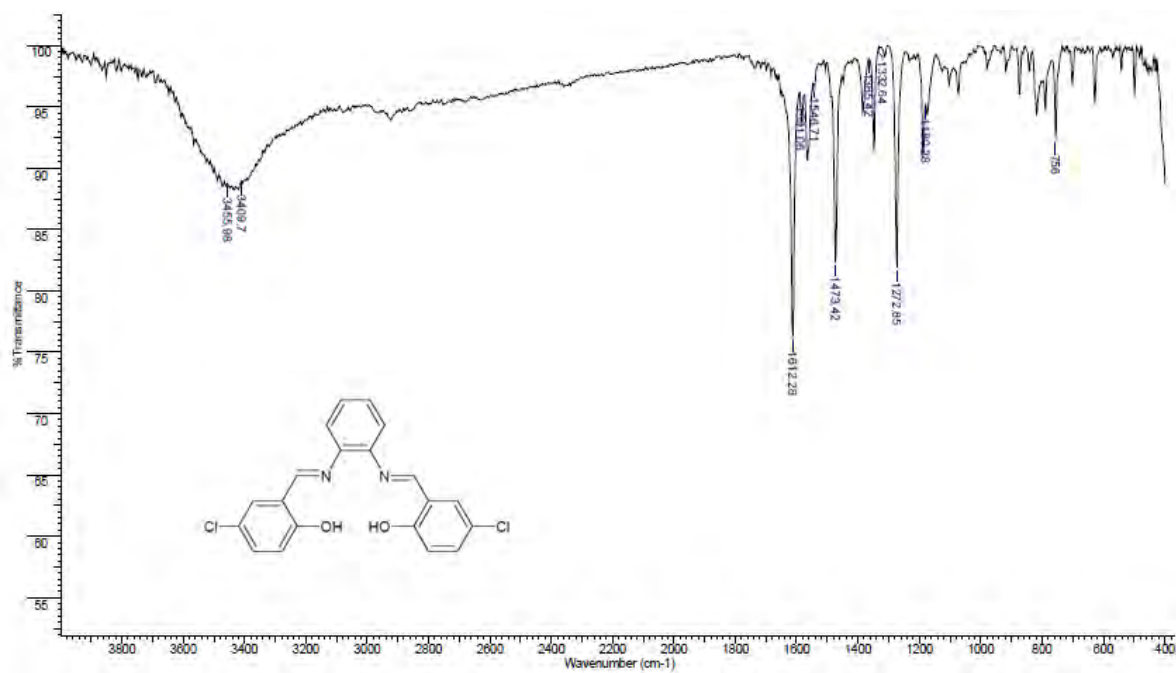


Figura I.I Espectro de infrarrojo de 5-Cl-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

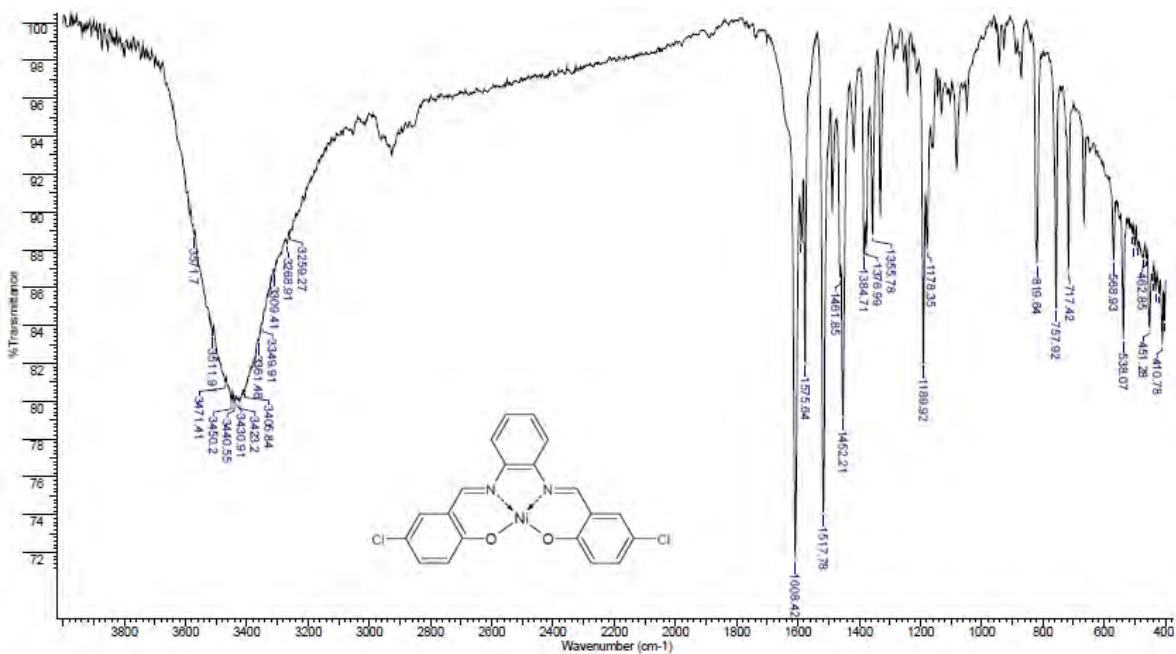


Figura I.II Espectro de infrarrojo de Ni-5-Cl-sal<sub>2</sub>fen



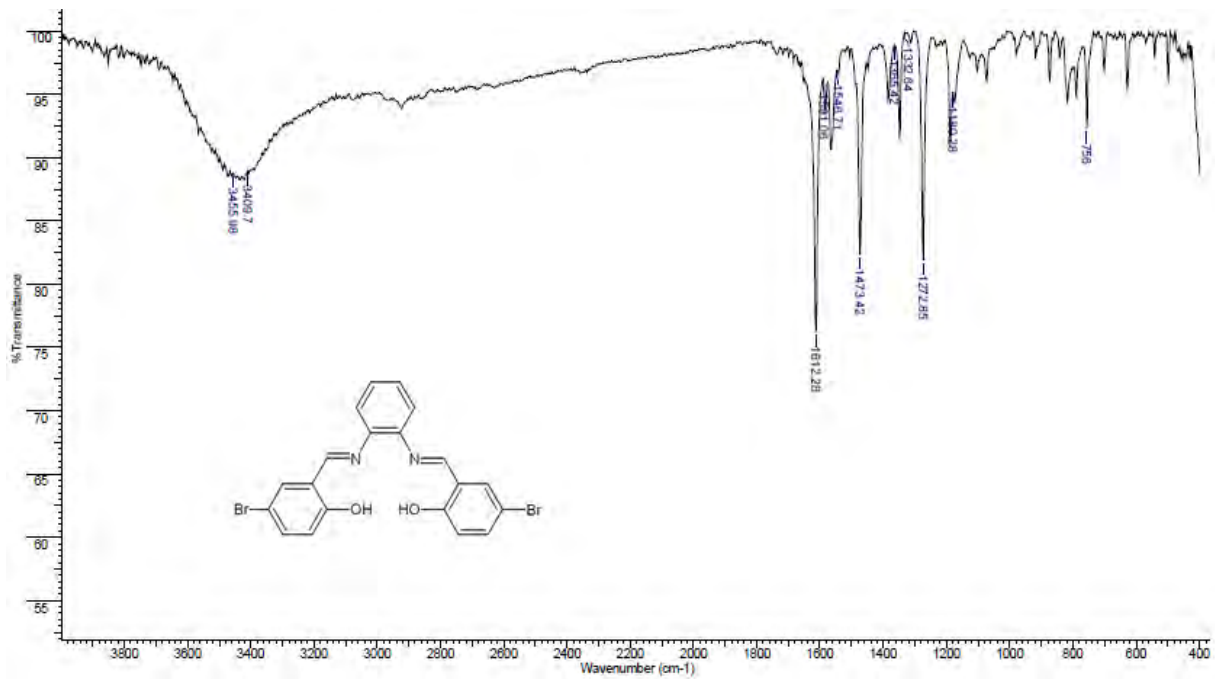


Figura I.III Espectro de infrarrojo de 5-Br-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

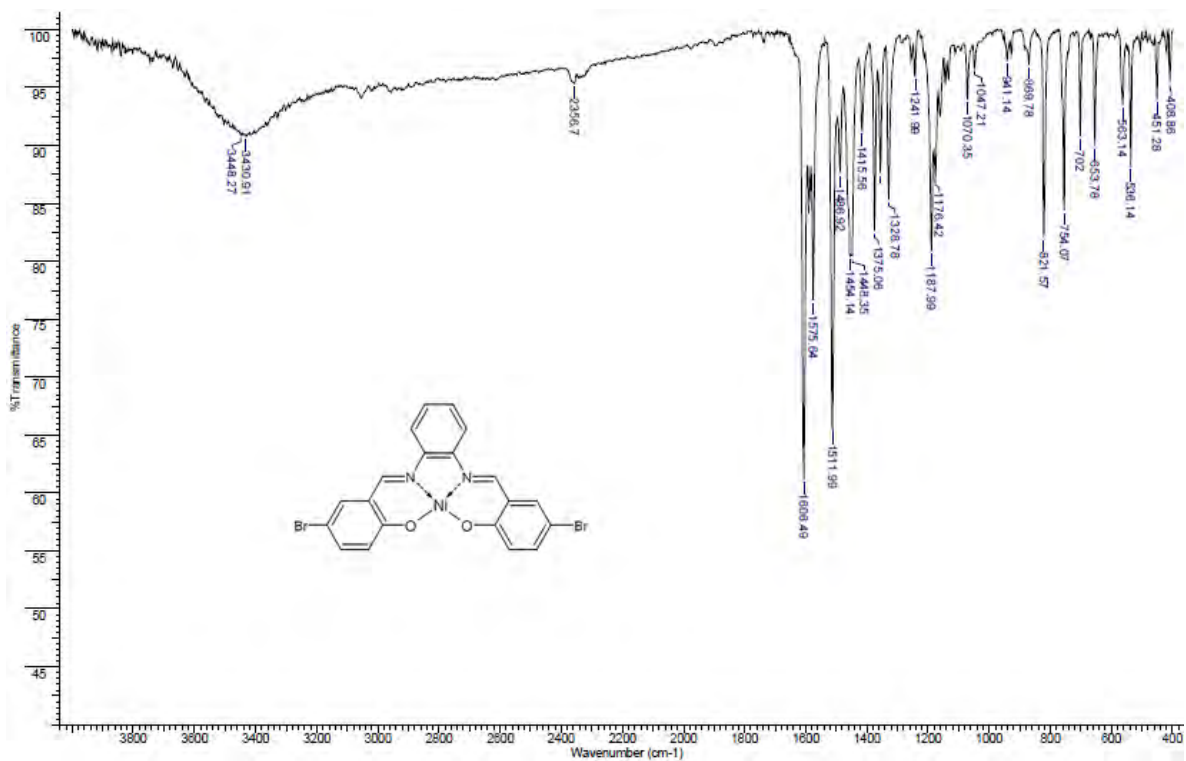


Figura I.IV Espectro de infrarrojo de Ni-5-Br-sal<sub>2</sub>fen

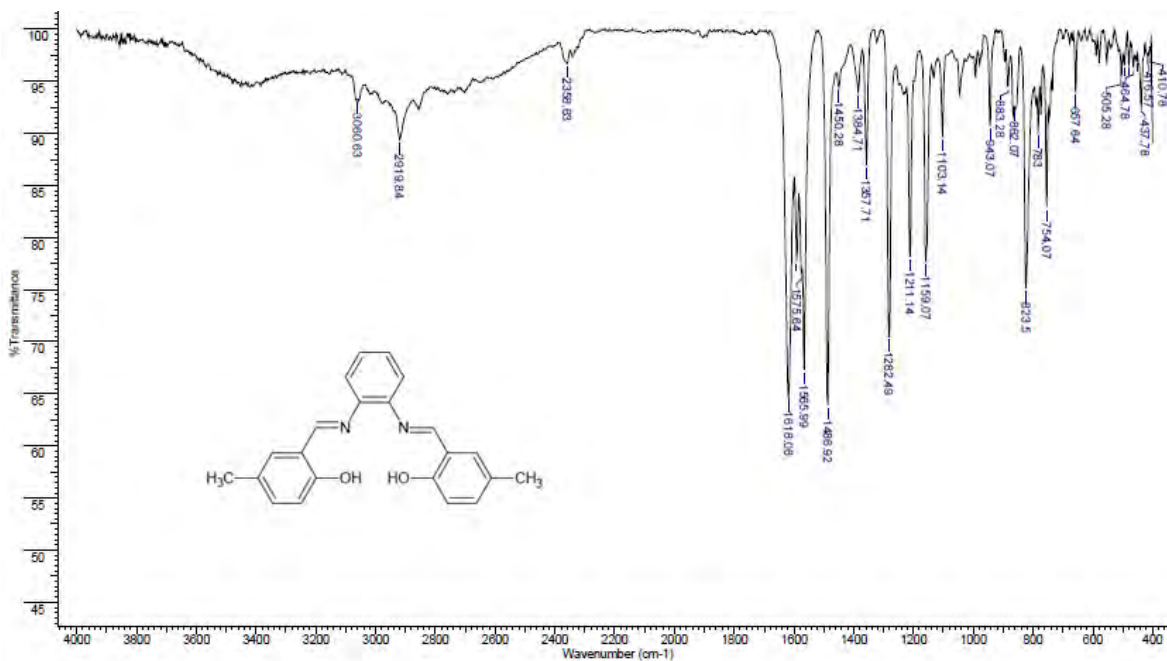


Figura I.V Espectro de infrarrojo de 5-Me-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

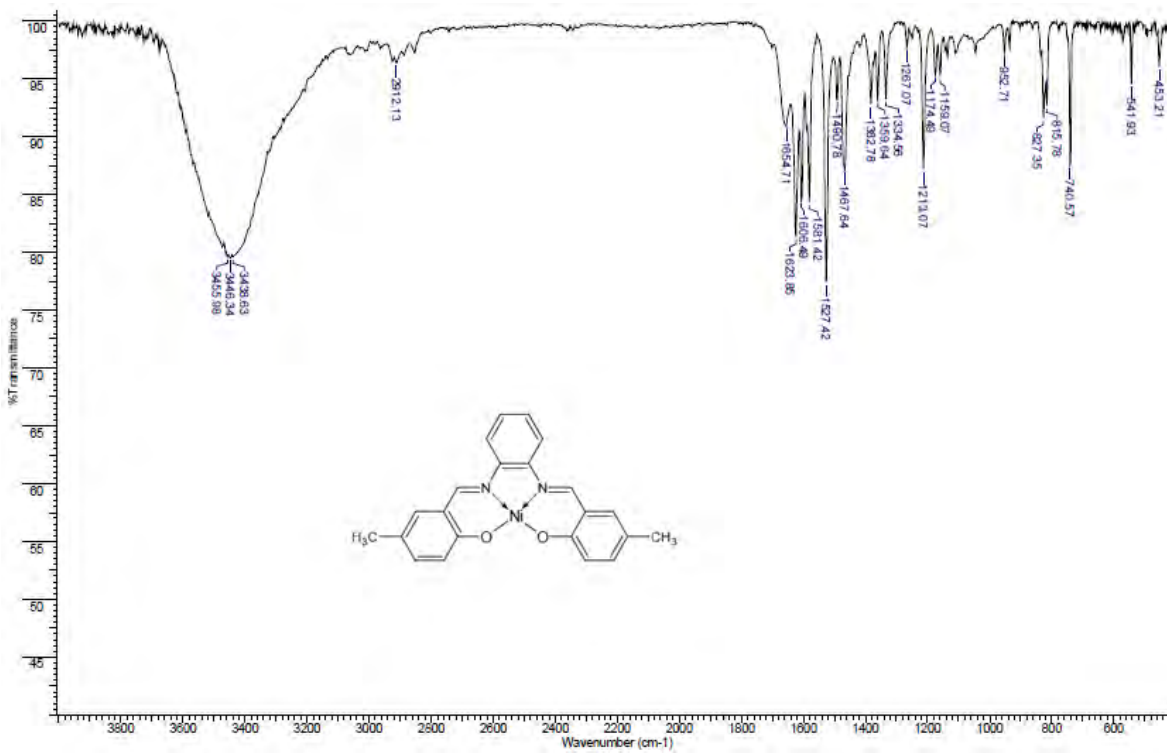


Figura I.VI Espectro de infrarrojo de Ni-5-Me-sal<sub>2</sub>fen

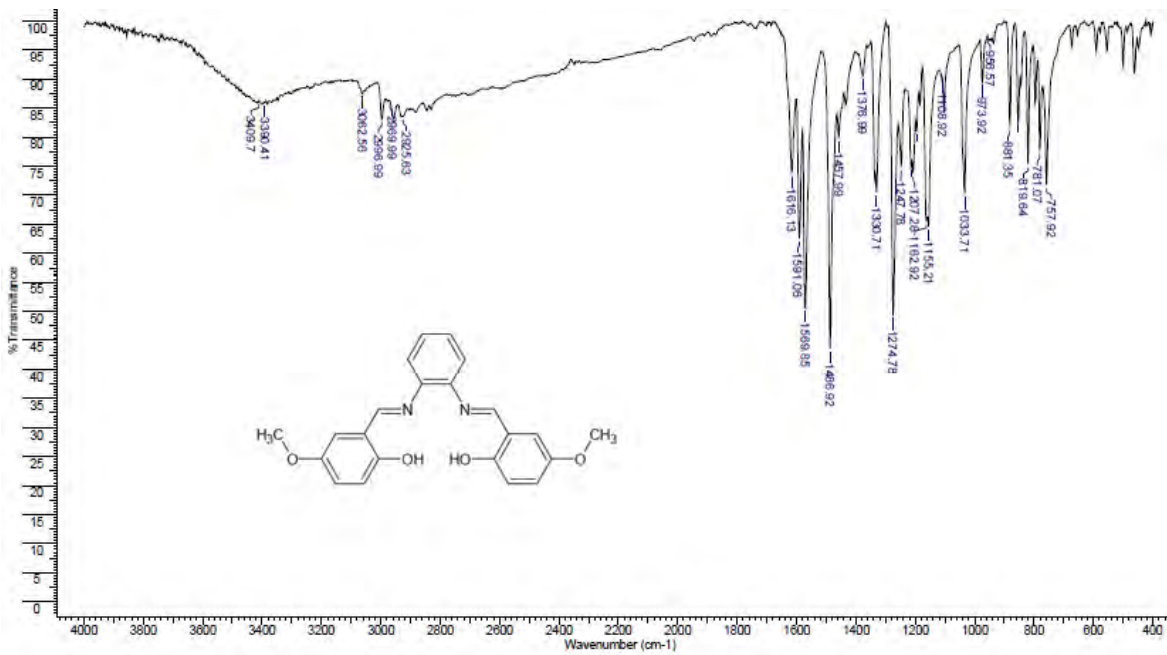


Figura I.VII Espectro de infrarrojo de 5-MeO-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

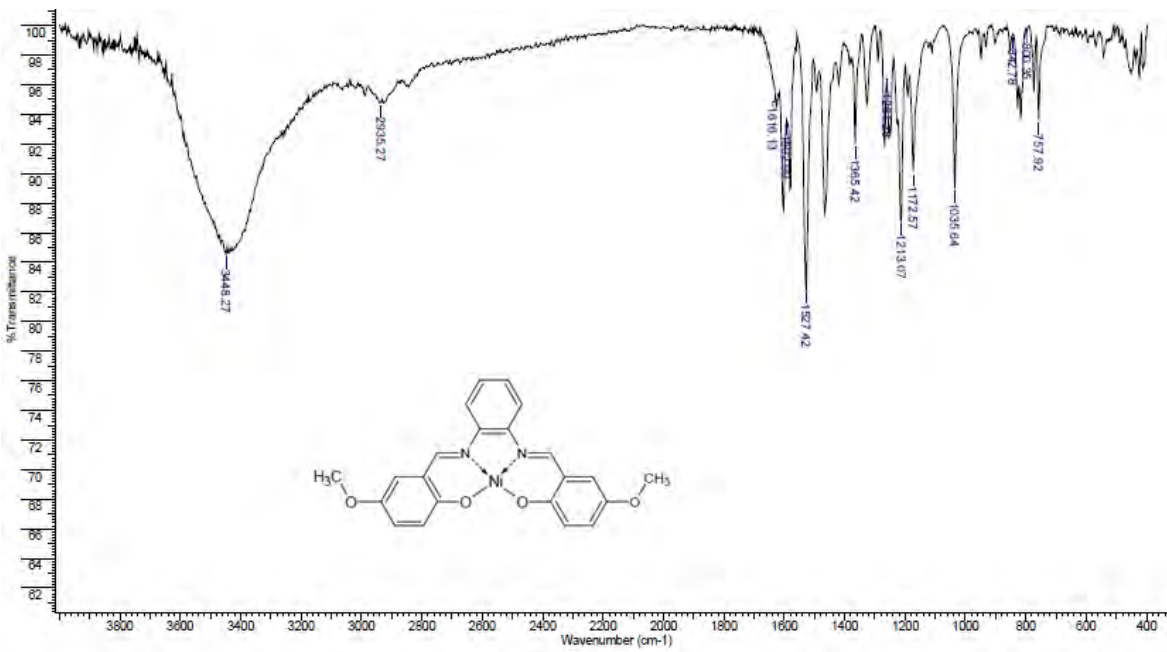


Figura I.VIII Espectro de infrarrojo de Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen

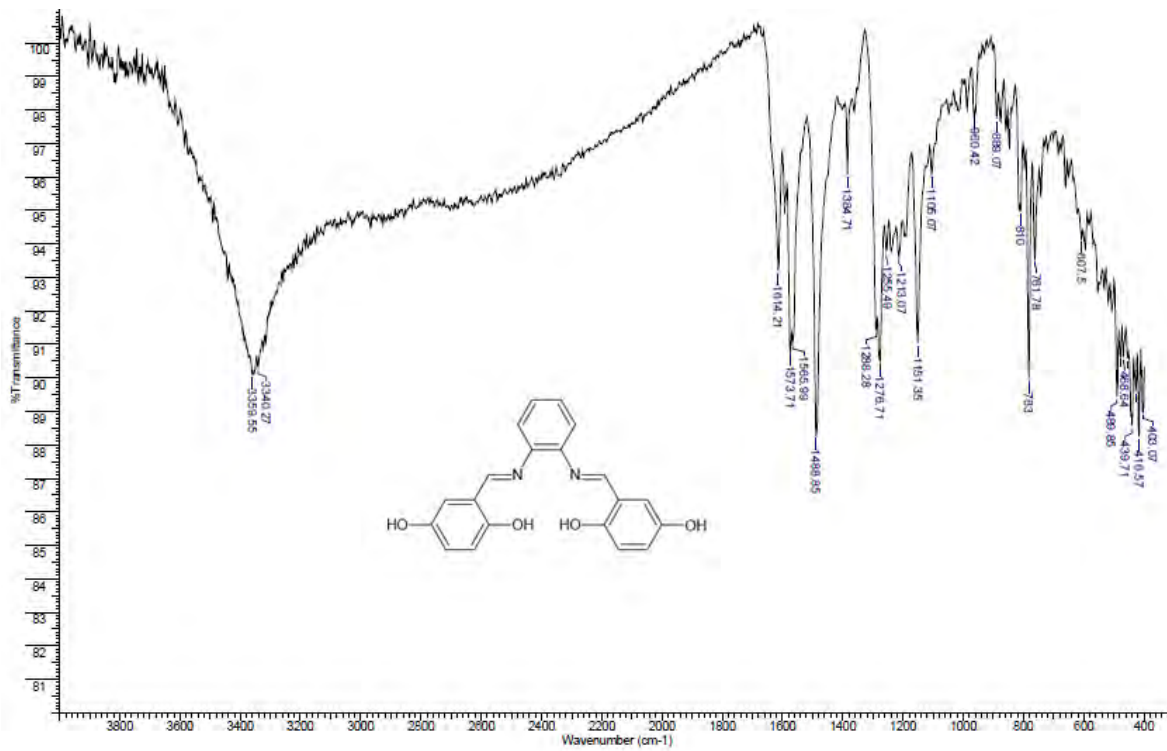


Figura I.X Espectro de infrarrojo de 5-OH-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

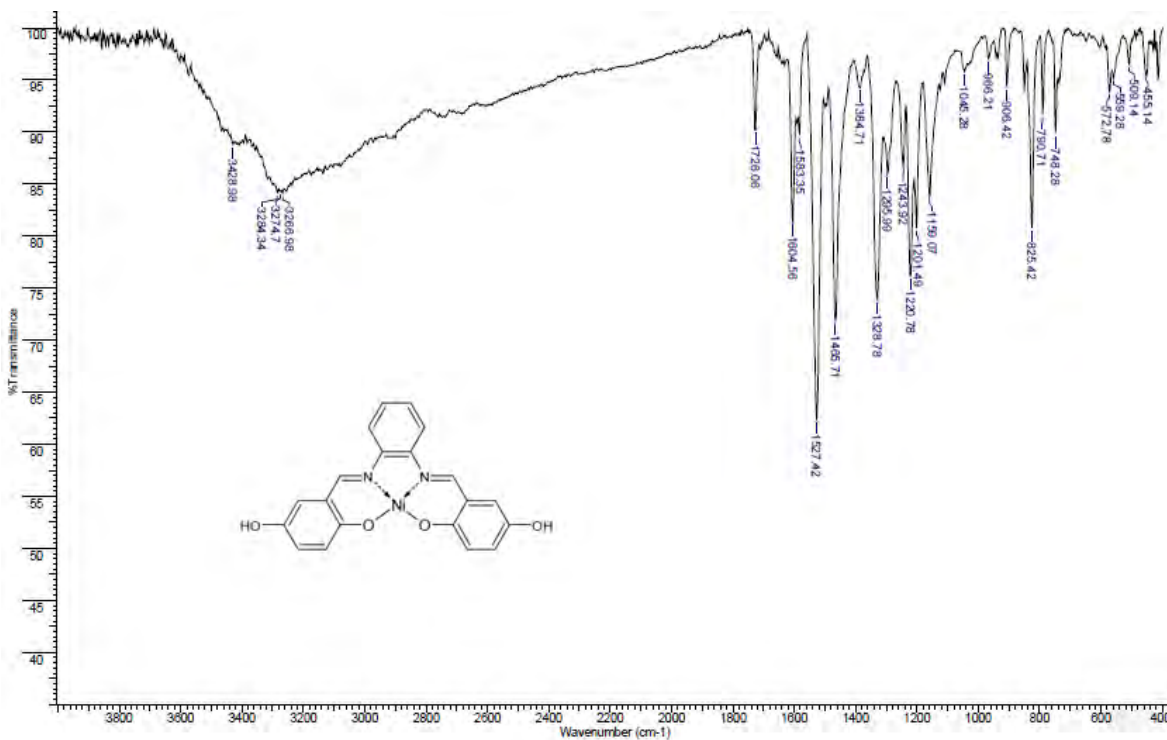


Figura I.X Espectro de infrarrojo de Ni-5-OH-sal<sub>2</sub>fen

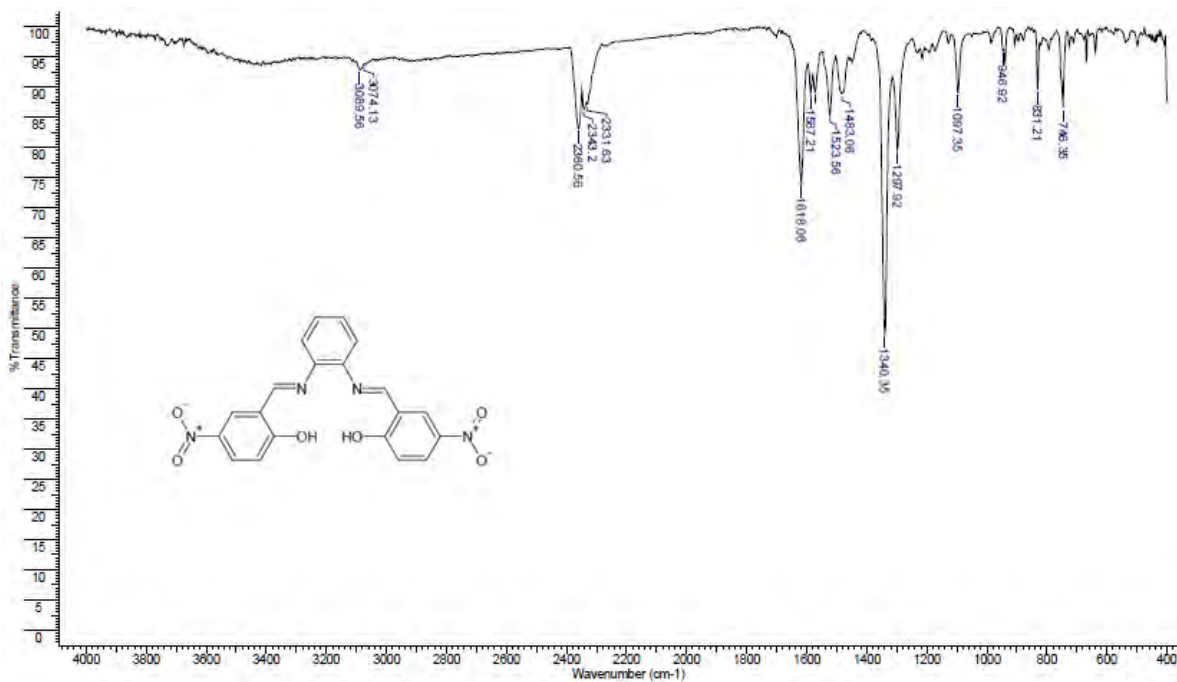


Figura I.XI Espectro de infrarrojo de 5-NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

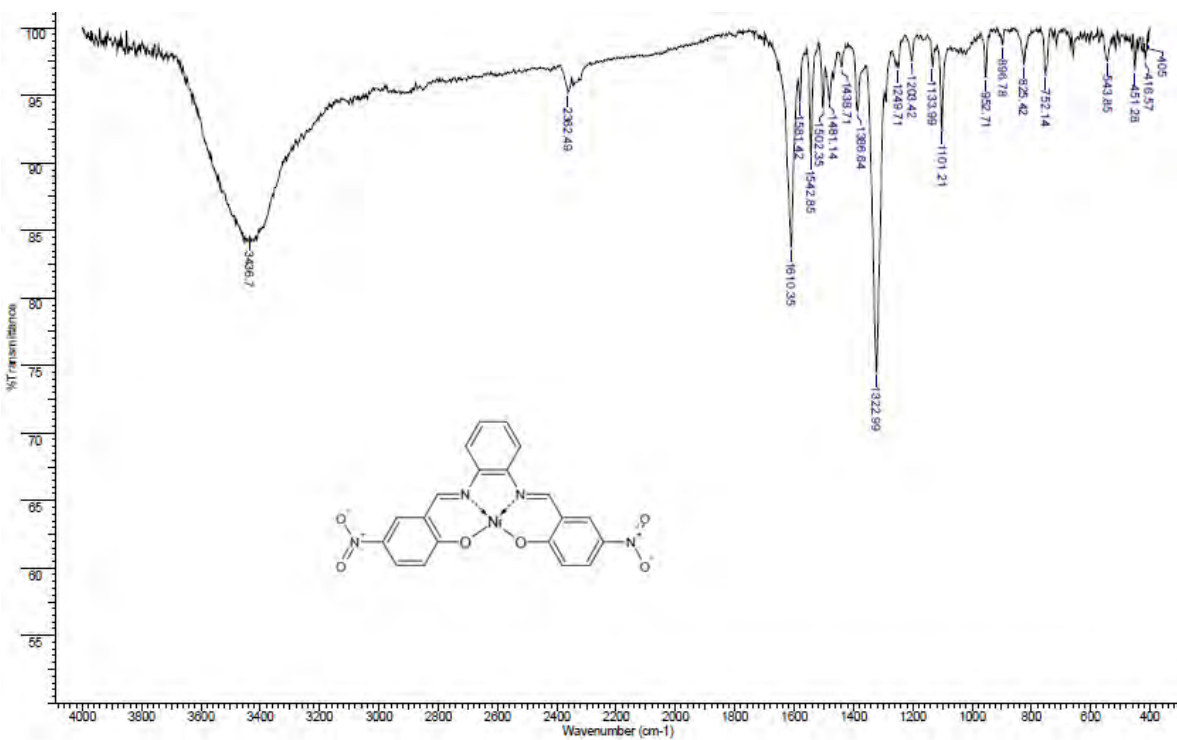


Figura I.XII Espectro de infrarrojo de Ni-5-NO<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

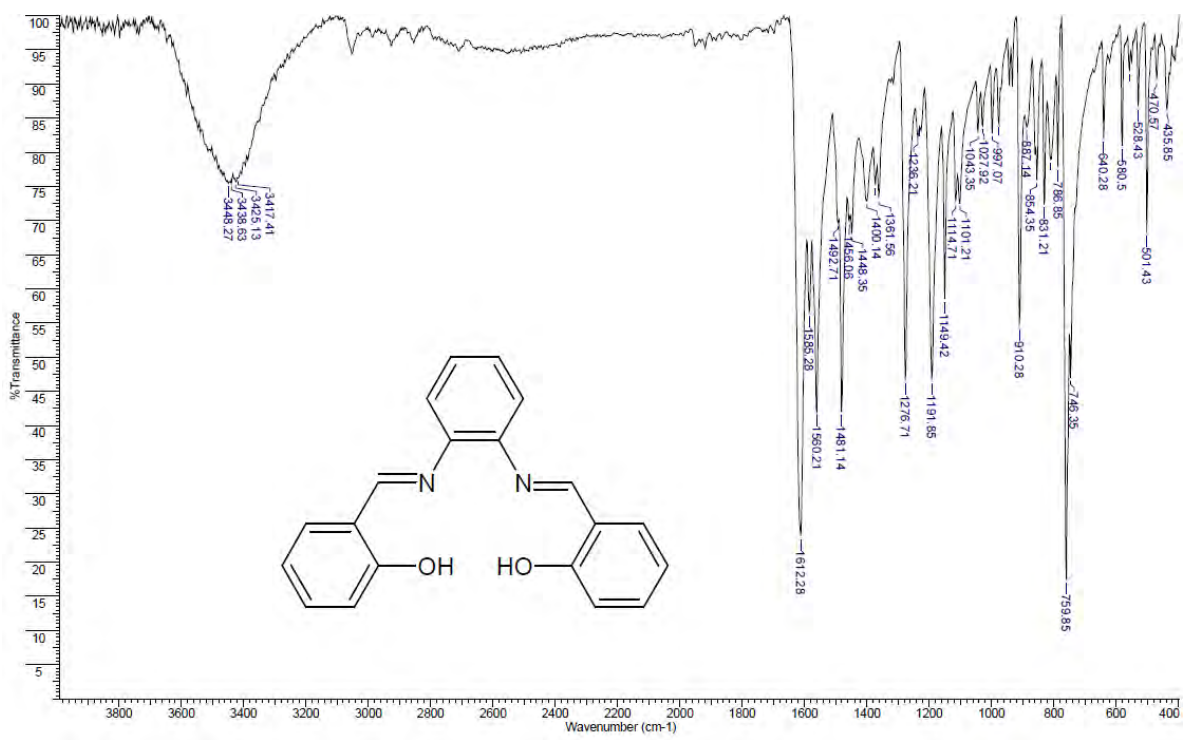


Figura I.XIII Espectro de infrarrojo de  $H_2sal_2fen$

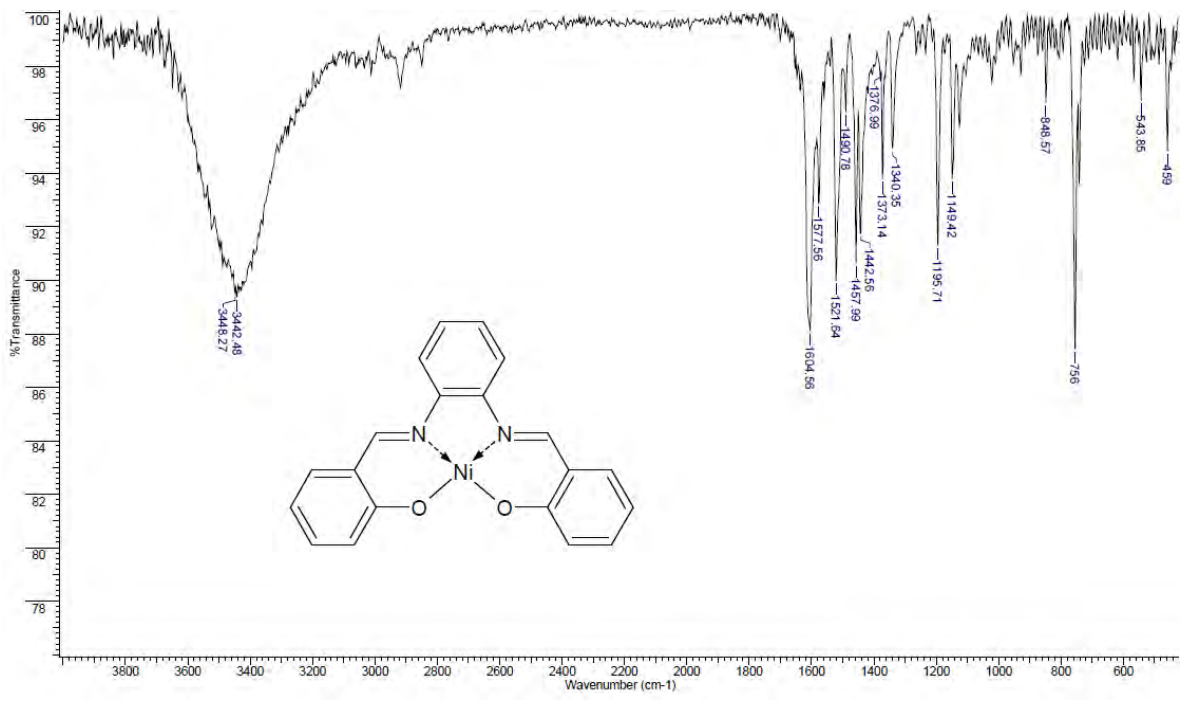


Figura I.XIV Espectro de infrarrojo de  $Ni-Sal_2fen$

II. Espectros de UV-Vis en disolución

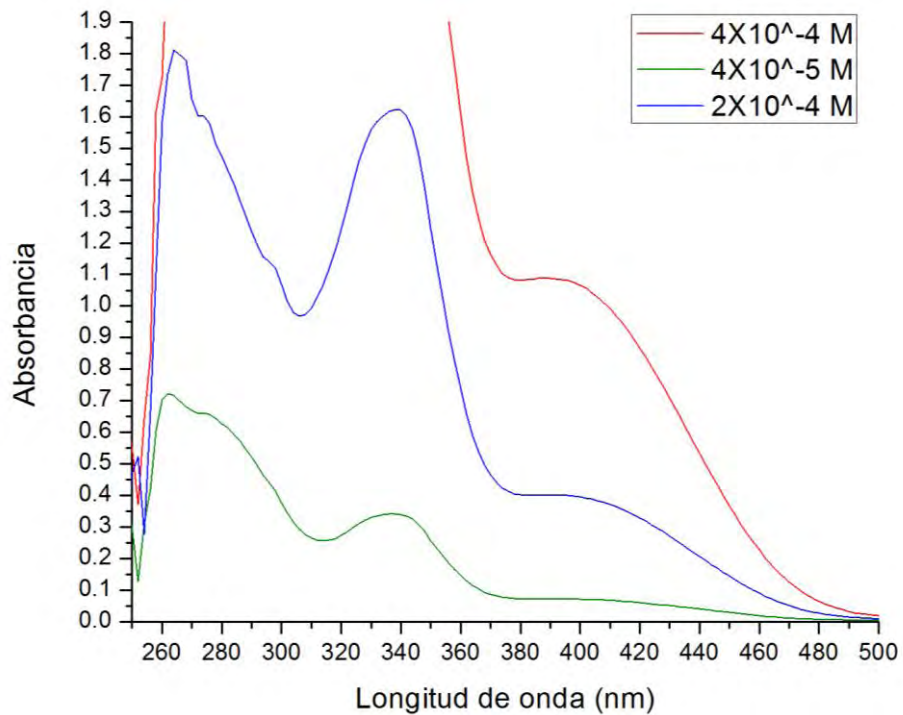


Figura II.I Espectro de electrónico de 5-Cl-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

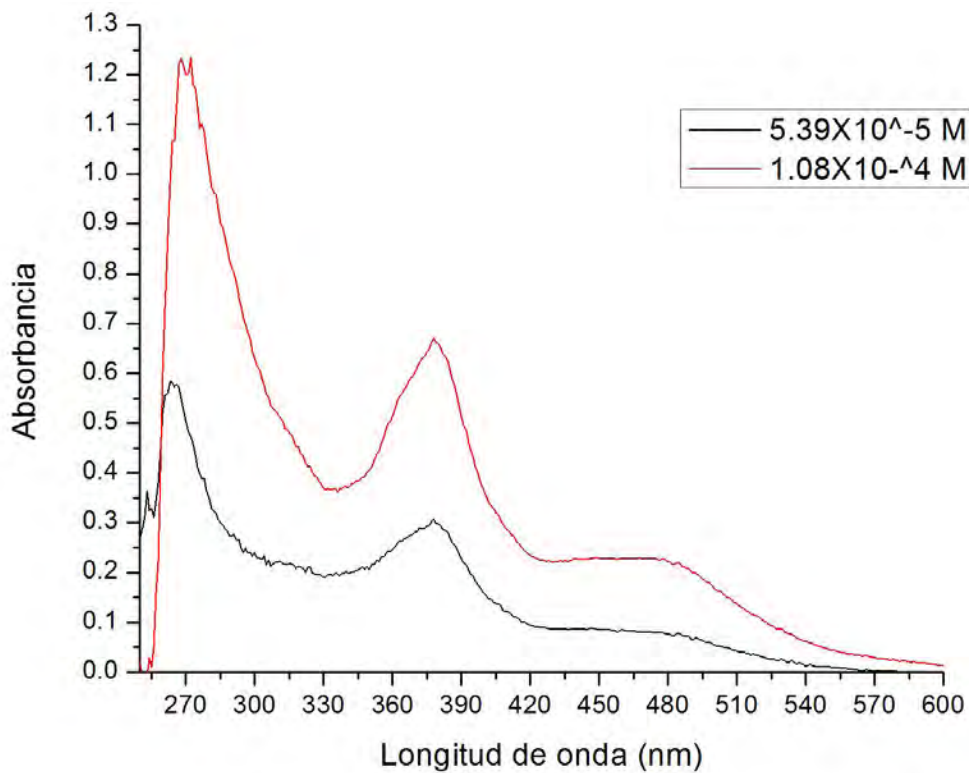


Figura II.II Espectro de electrónico de Ni-5-Cl-sal<sub>2</sub>fen

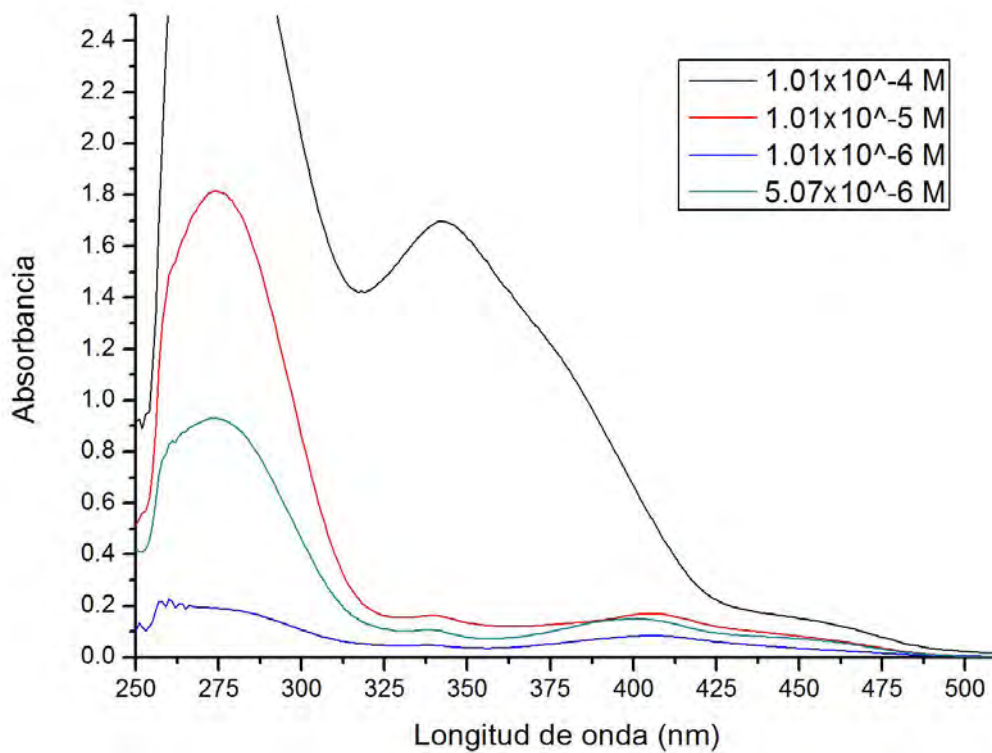


Figura II.III Espectro de electrónico de 5-Br-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

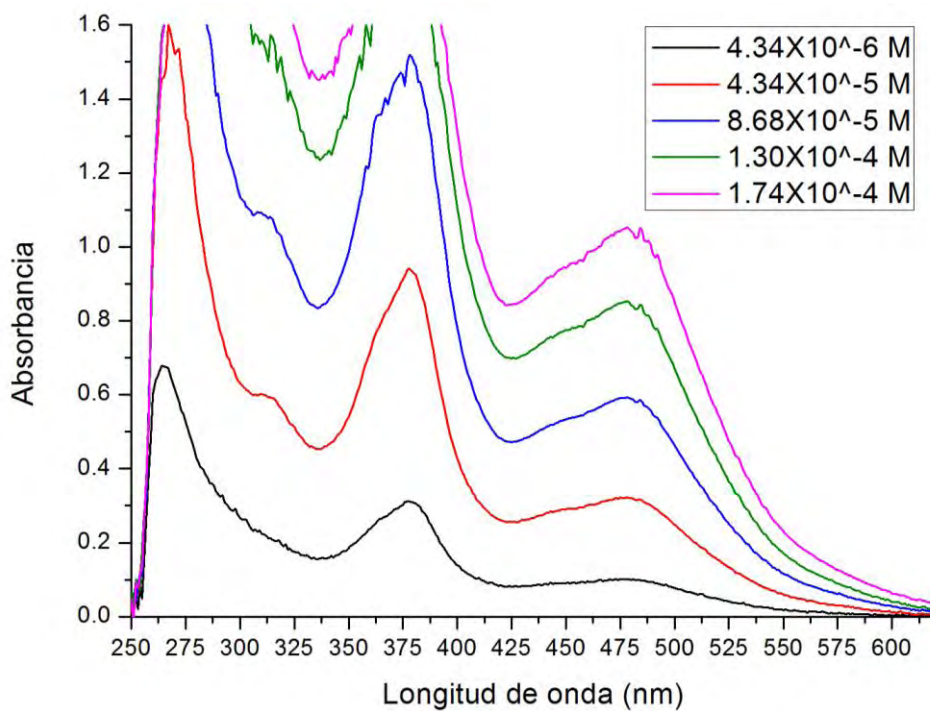


Figura II.IV Espectro de electrónico de Ni-5-Br-sal<sub>2</sub>fen



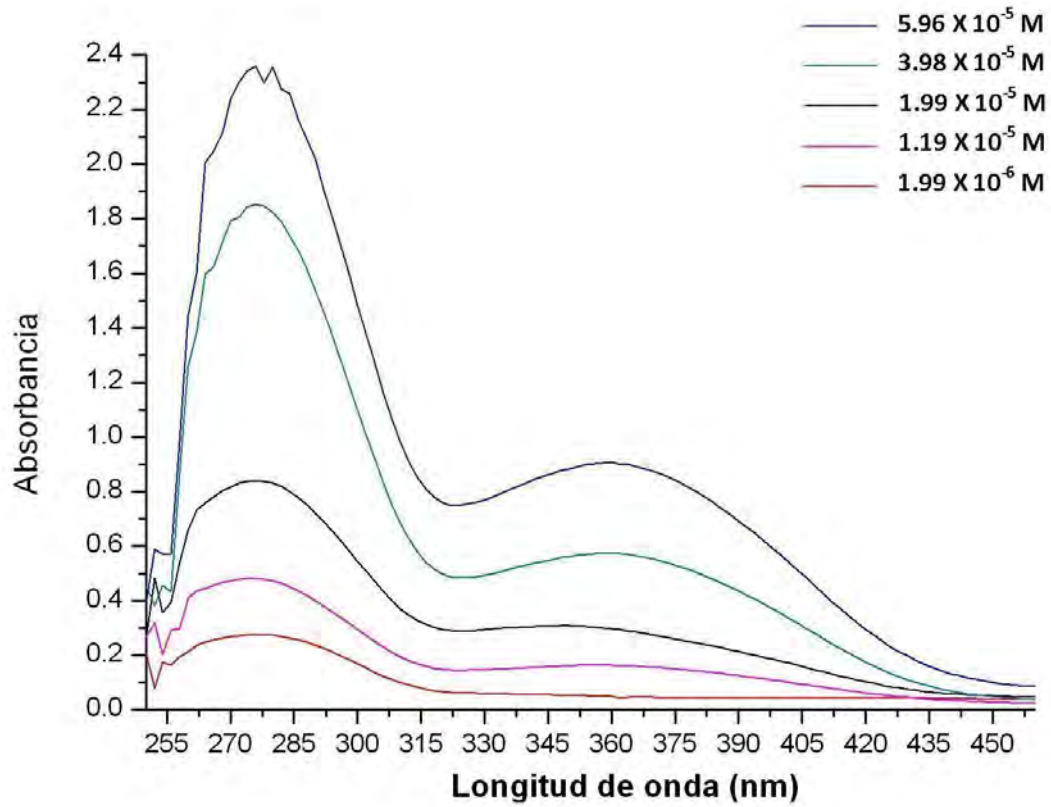


Figura II.V Espectro de electrónico de 5-MeO-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

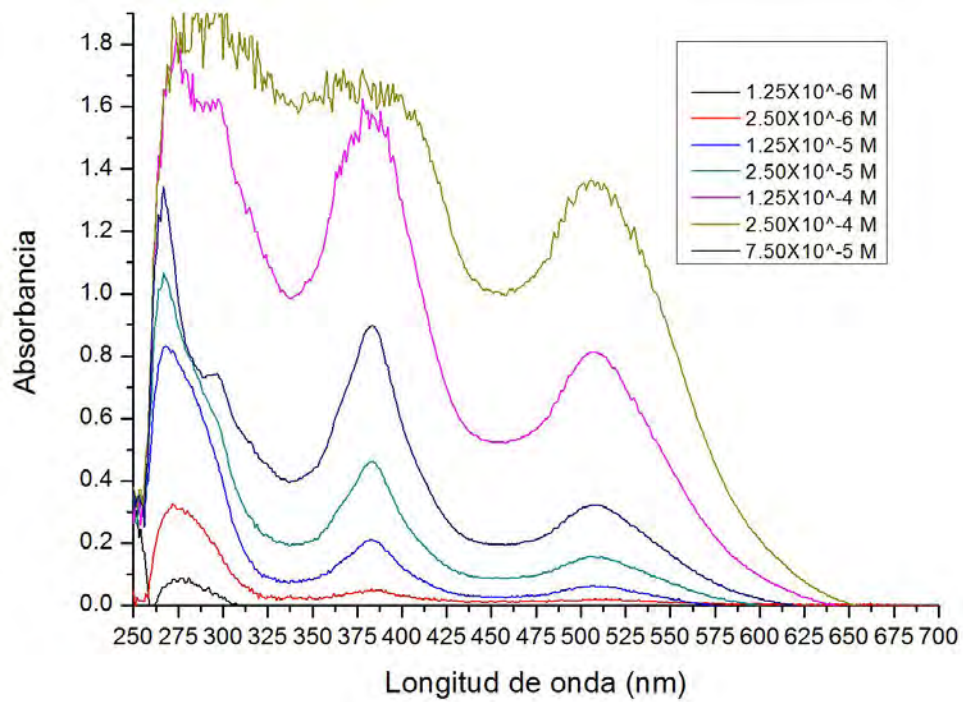


Figura II.VI Espectro de electrónico de Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen

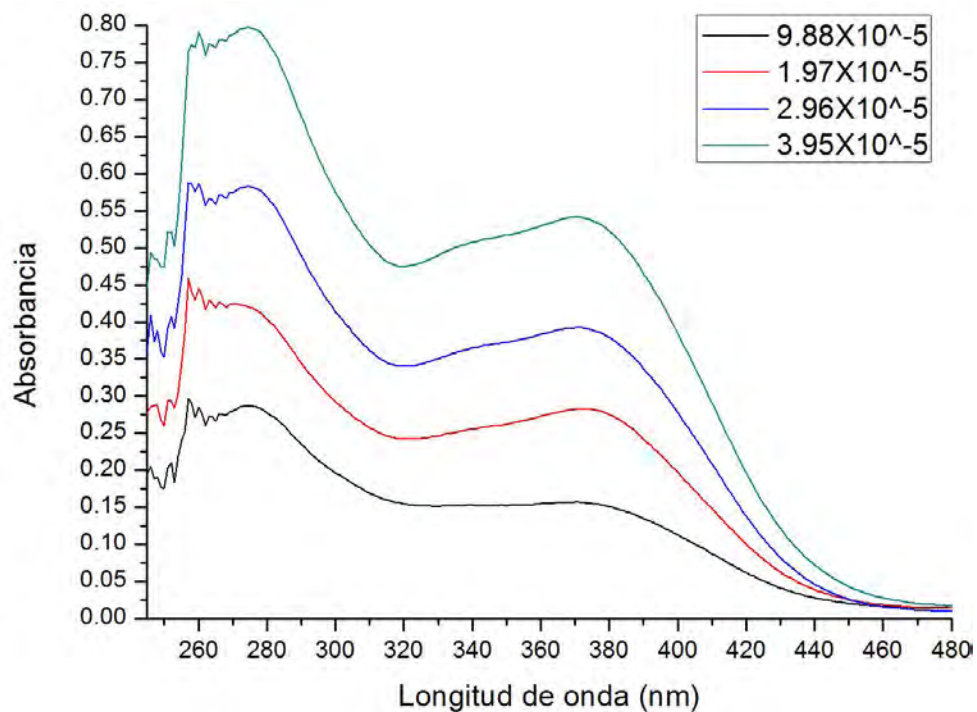


Figura II.VII Espectro de electrónico de 5-OH-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

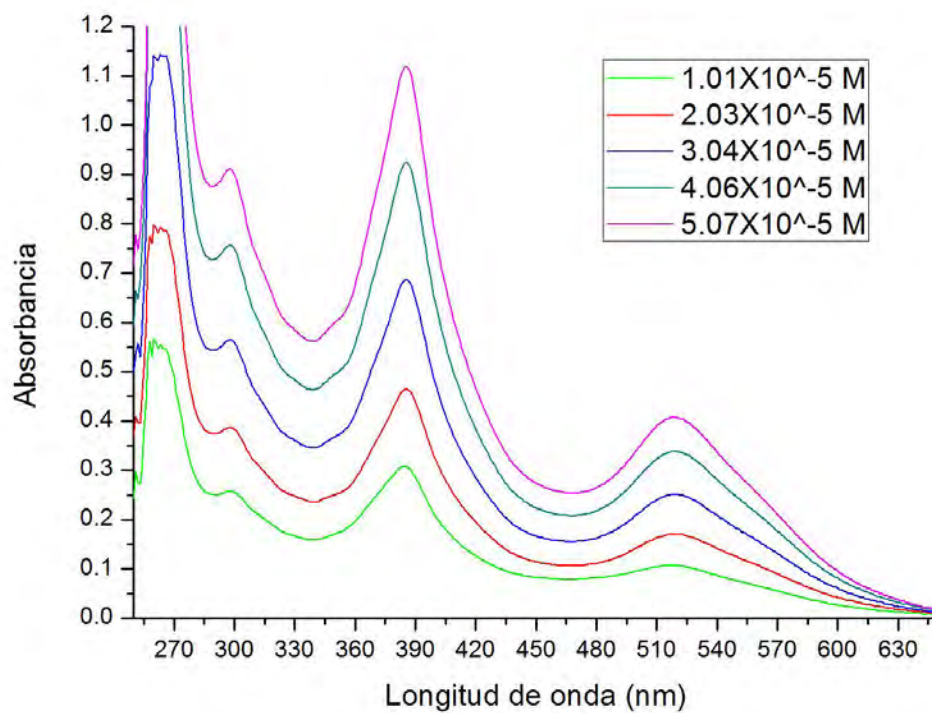


Figura III.VII Espectro de electrónico de Ni-5-OH-sal<sub>2</sub>fen

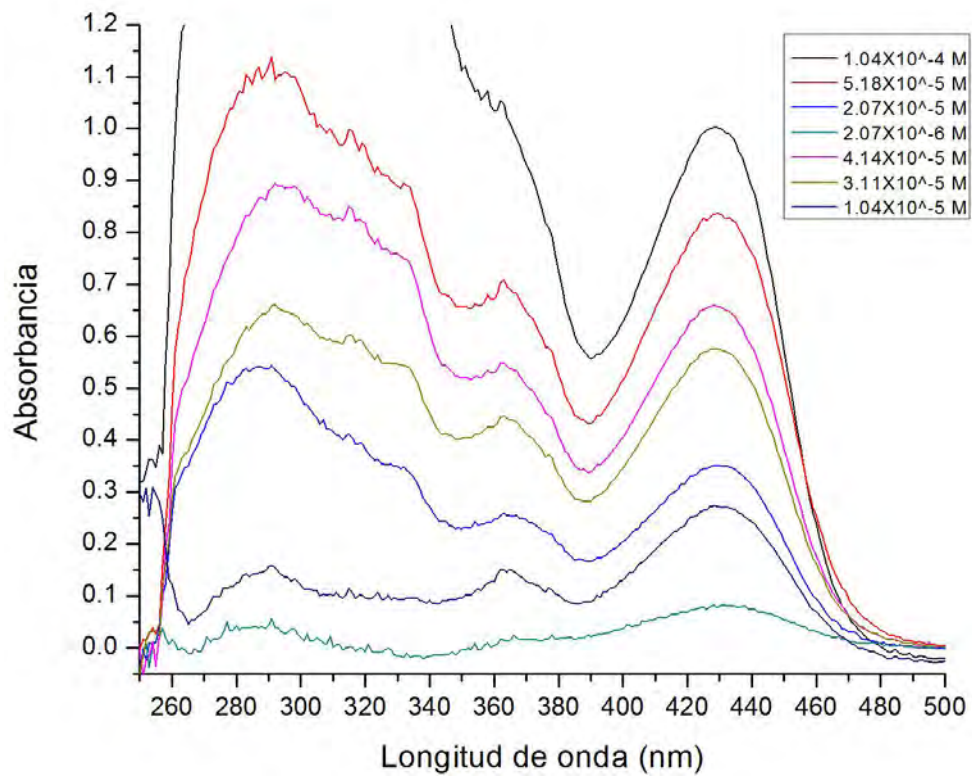


Figura II.IX Espectro de electrónico de 5-NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

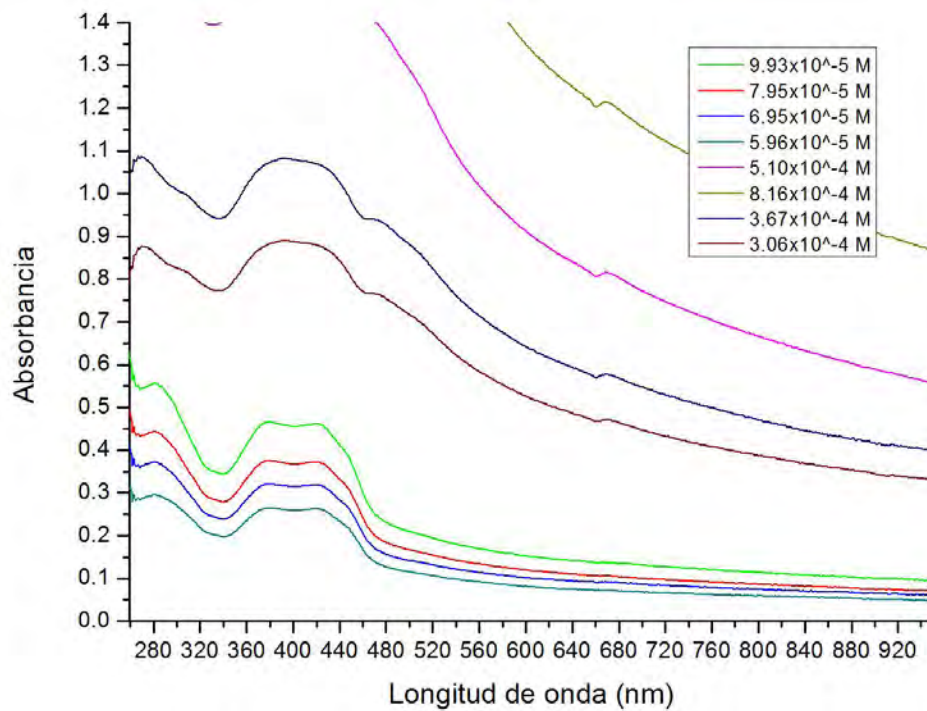


Figura II.X Espectro de electrónico de Ni-5-NO<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

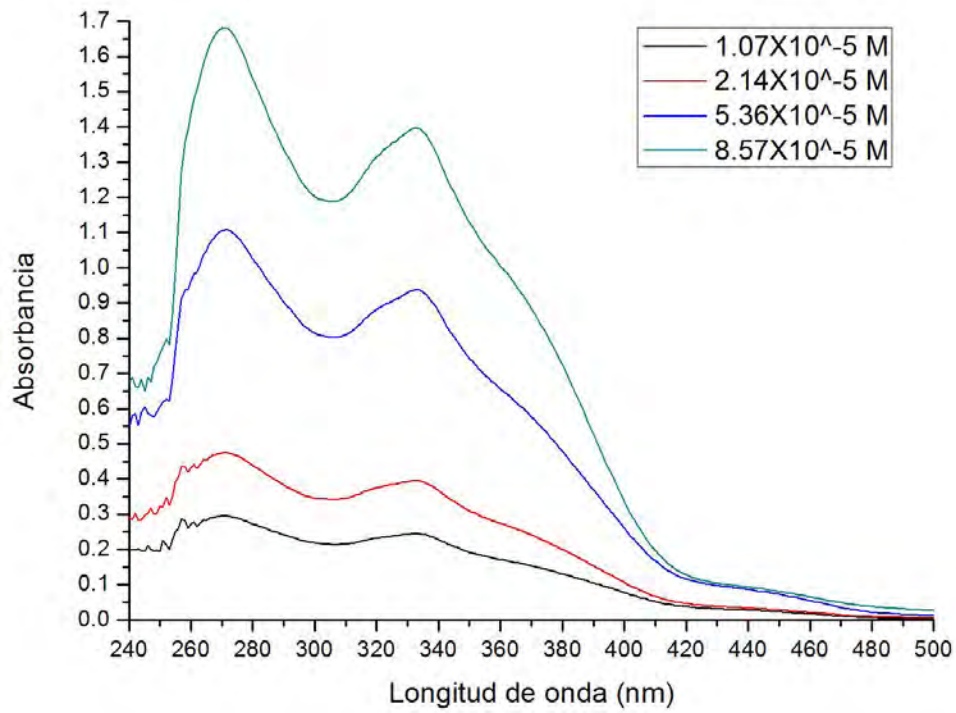


Figura II.XI Espectro de electrónico de H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen

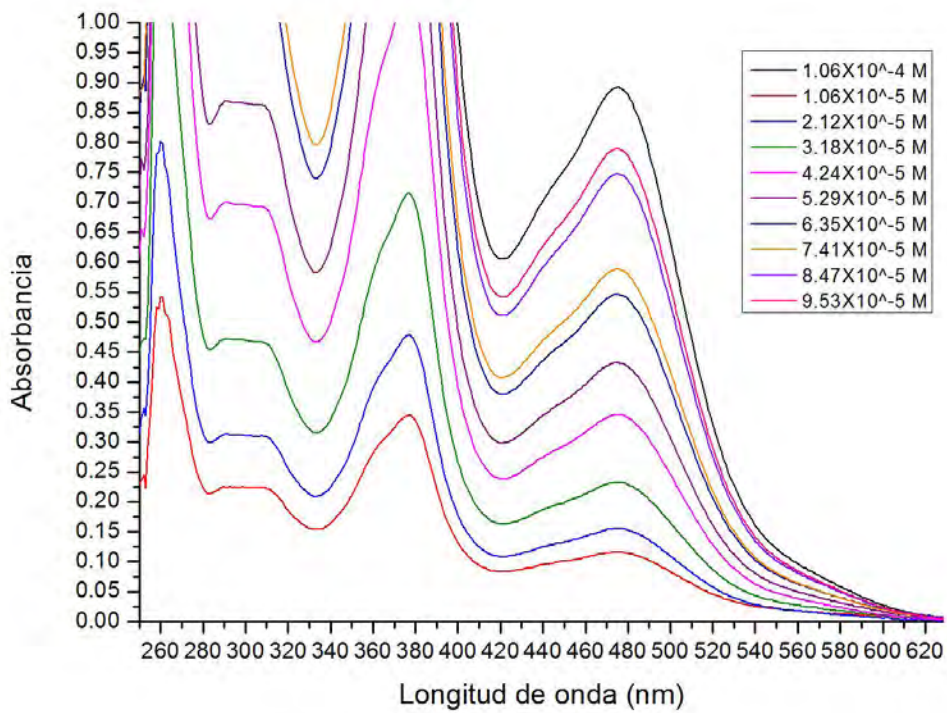


Figura II.XII Espectro de electrónico de Ni-sal<sub>2</sub>fen

### III. Espectros de UV-Vis en estado sólido

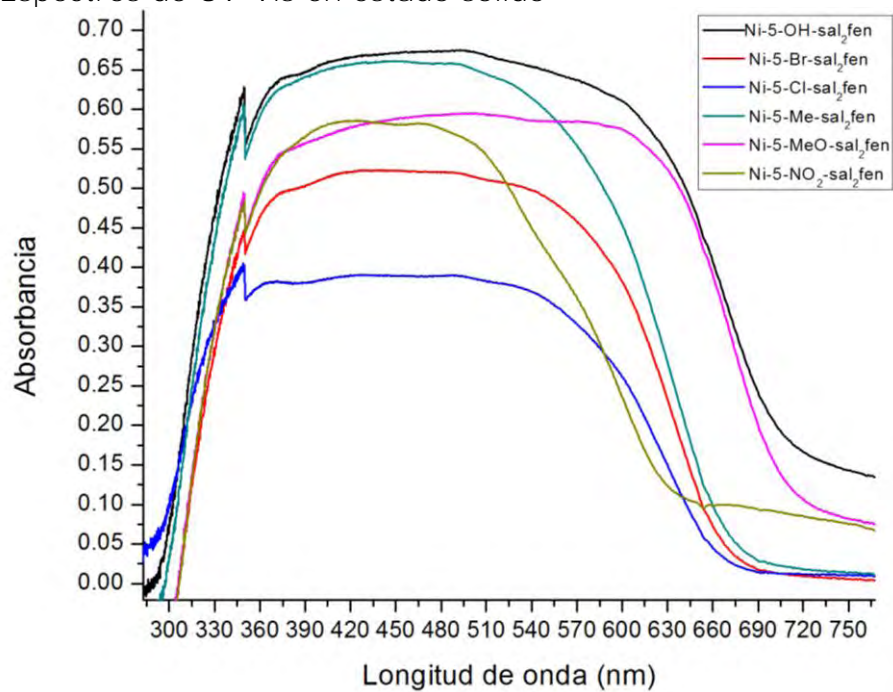


Figura III.I Espectros electrónicos en sólido de los compuestos de coordinación de níquel

### IV. Espectros de RMN-<sup>1</sup>H

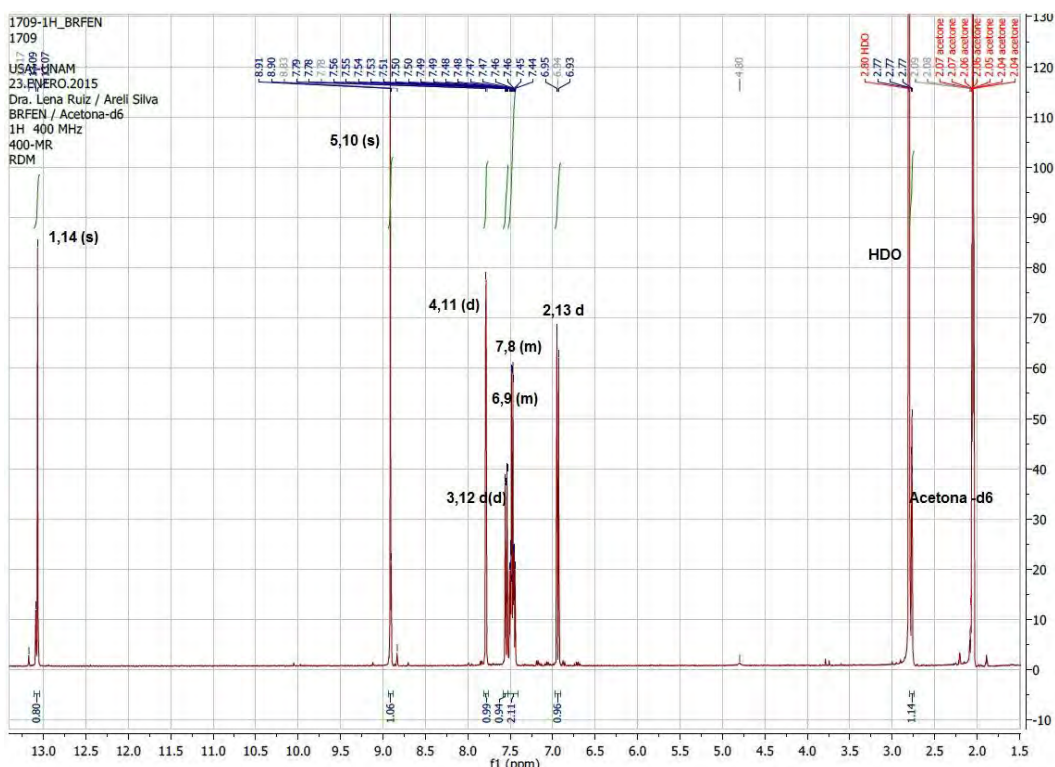


Figura IV.I Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en acetona-d<sub>6</sub>

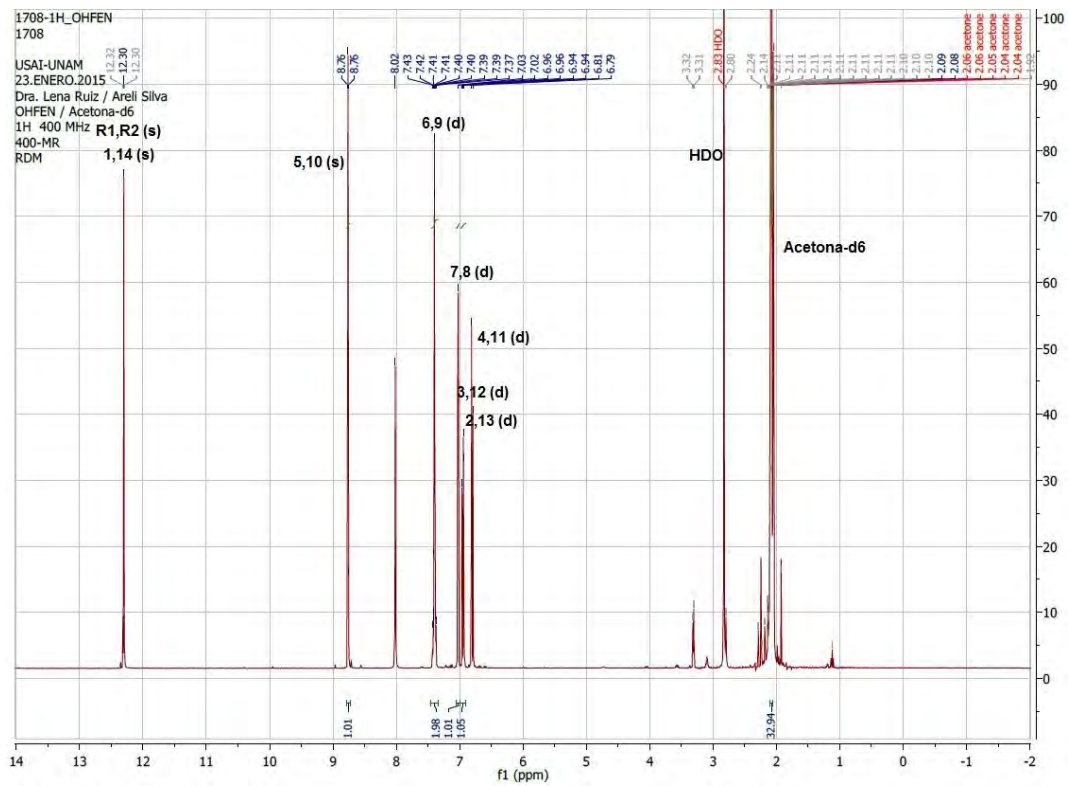


Figura IV.II Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 5-OH-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en acetona-d<sub>6</sub>

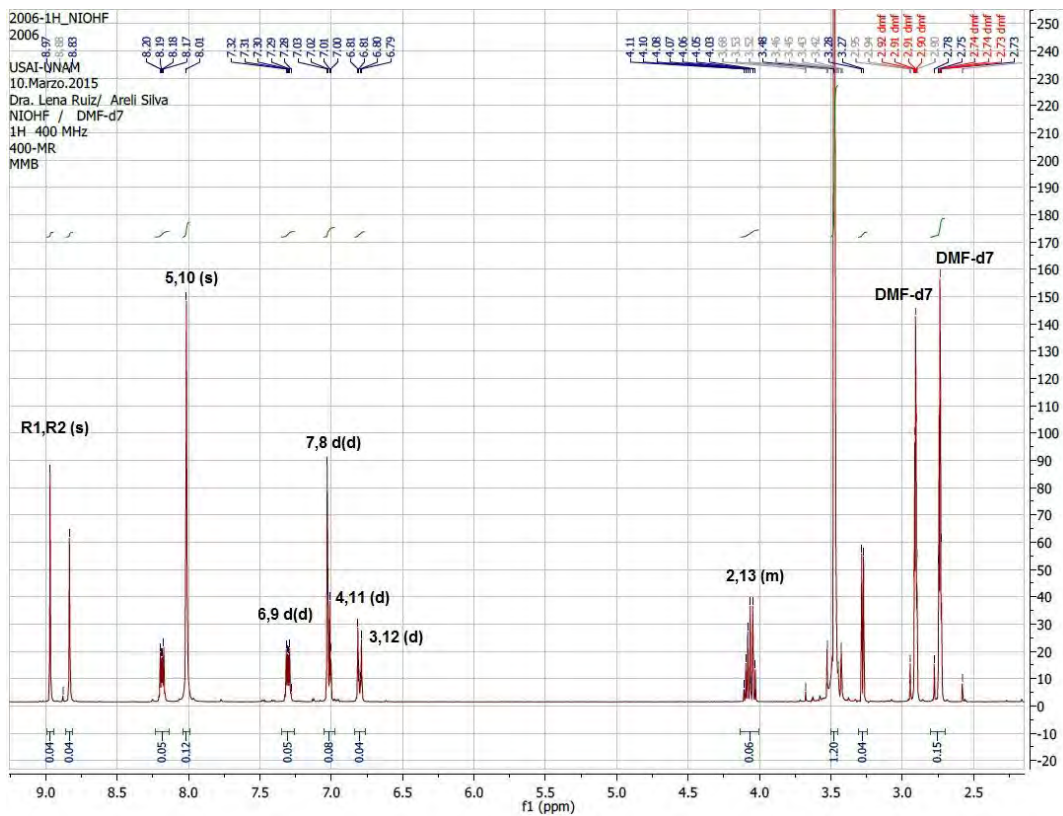


Figura IV.III Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de Ni-5-OH-sal<sub>2</sub>fen en DMF-d<sub>7</sub>

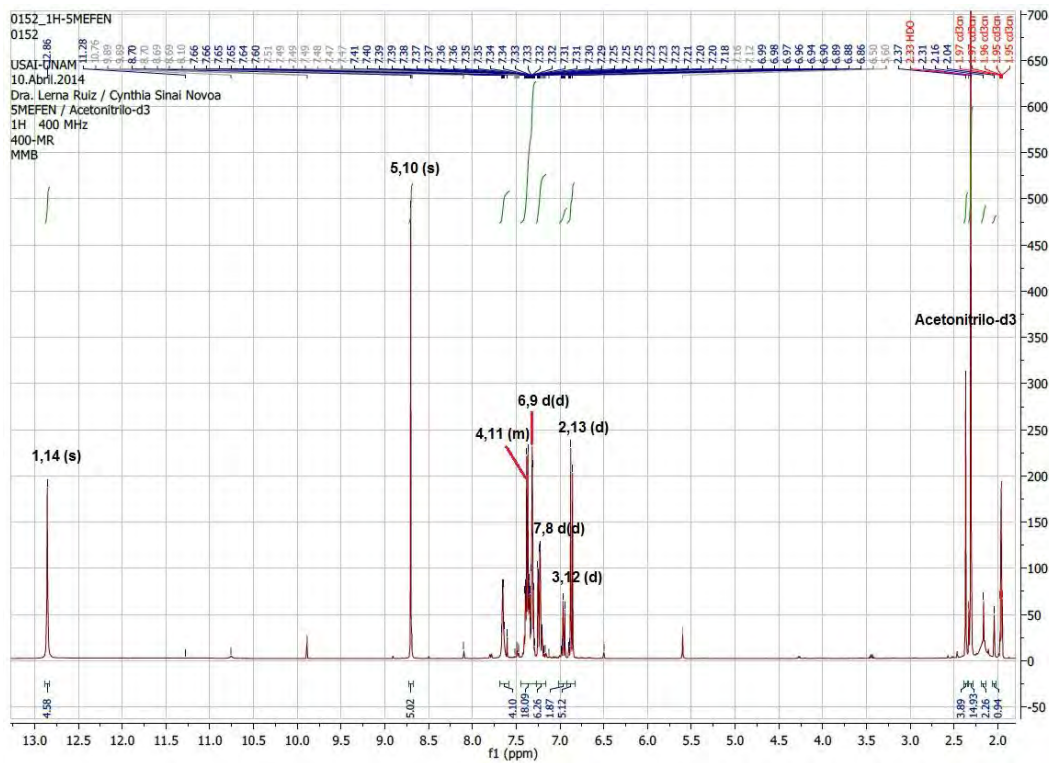


Figura IV.IV Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 5-Me-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en acetonitrilo-d<sub>3</sub>

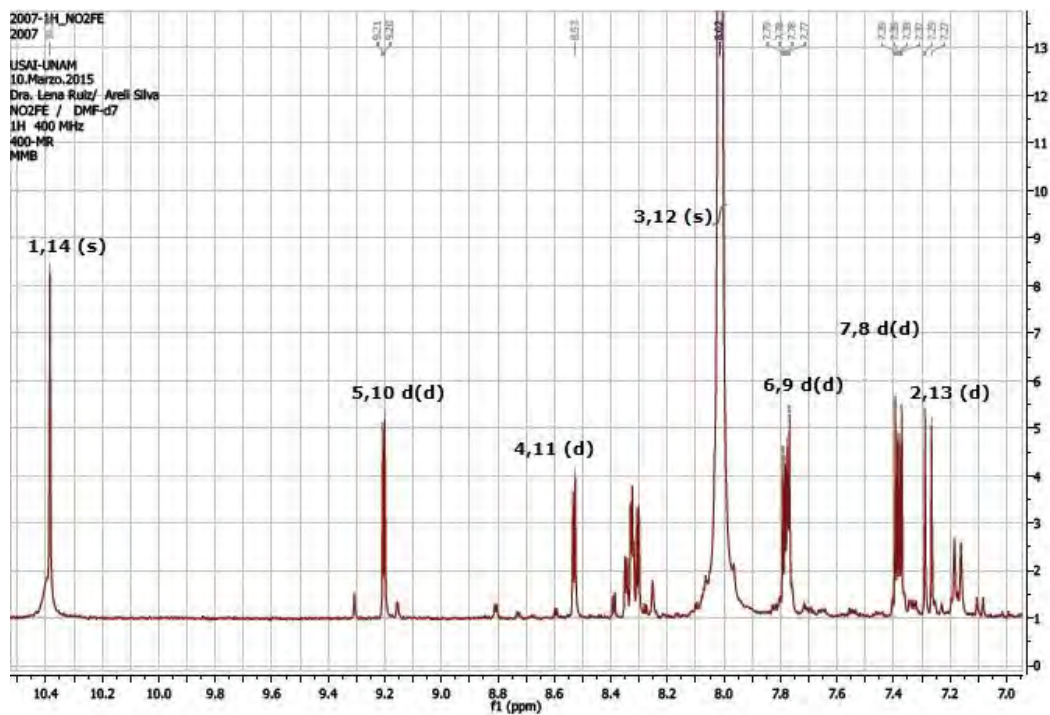


Figura IV.V Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 5-NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en DMF-d<sub>7</sub>

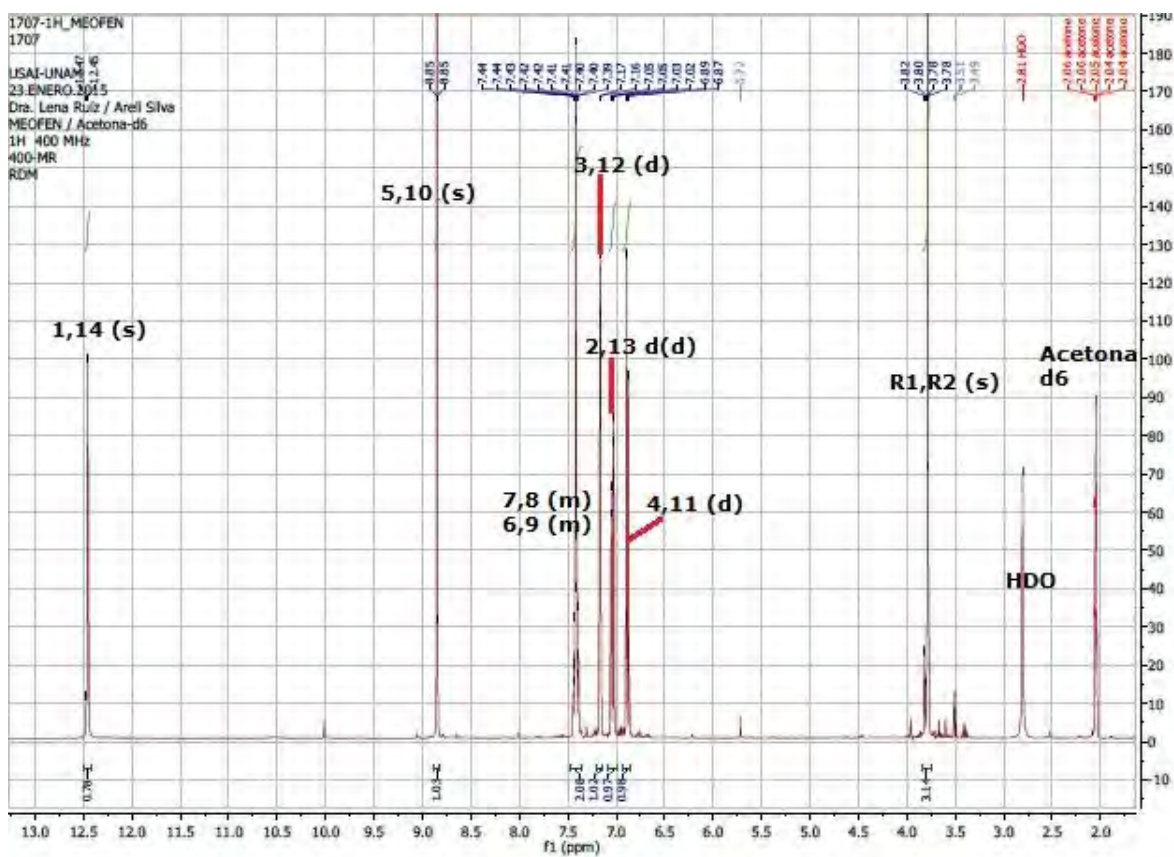


Figura IV.VI Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 5-MeO-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en acetona-d<sub>6</sub>



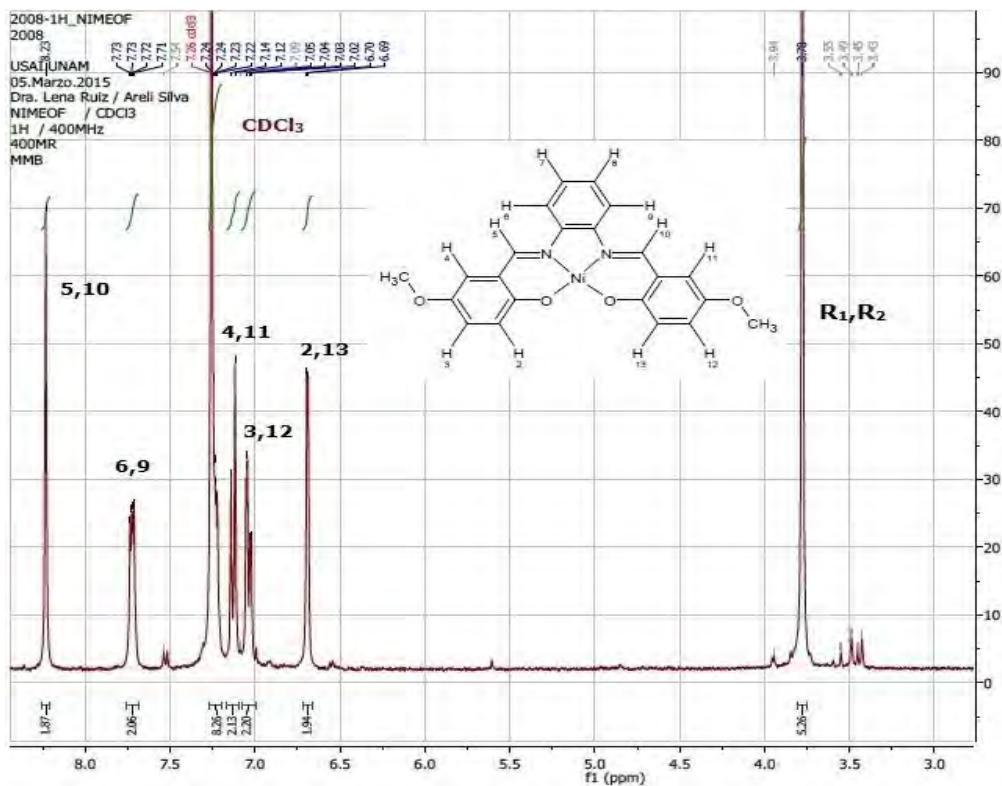


Figura IV.VII Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen en CDCl<sub>3</sub>

Espectros de RMN-<sup>13</sup>C

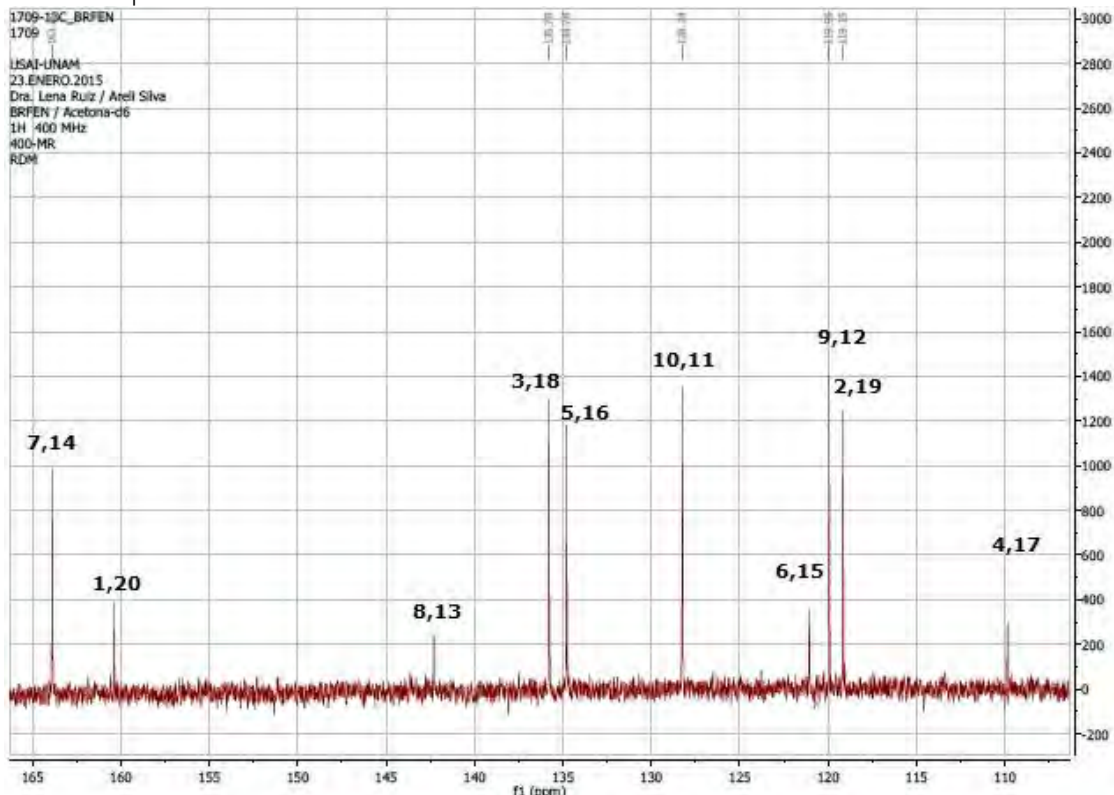


Figura IV.VIII Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en acetona-d<sub>6</sub>

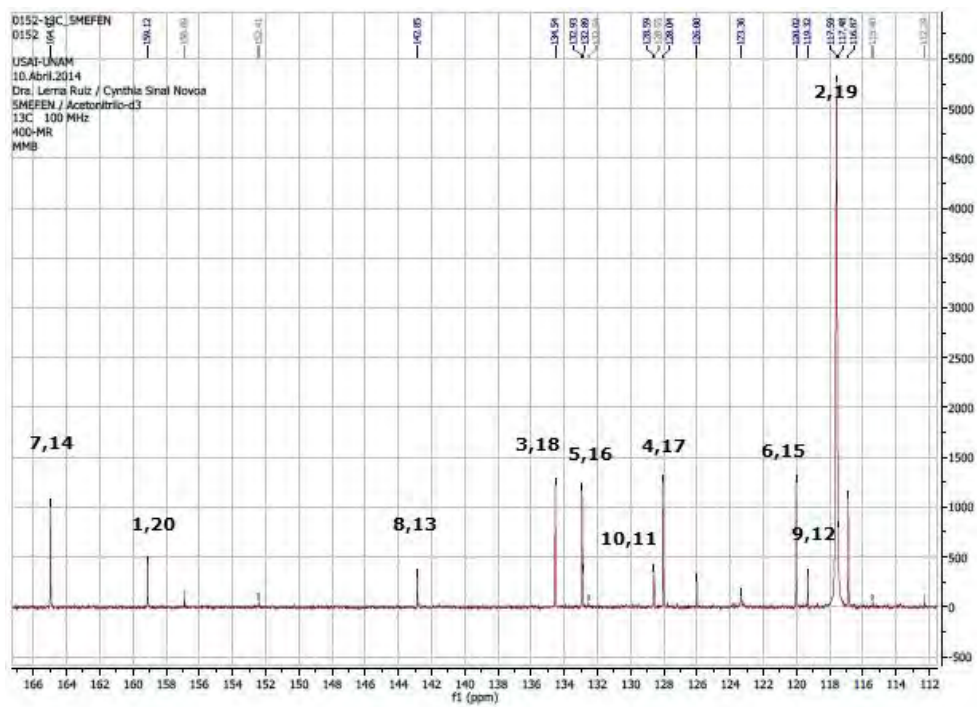


Figura IV.IX Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de 5-Me-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en acetnitrilo-d<sub>3</sub>

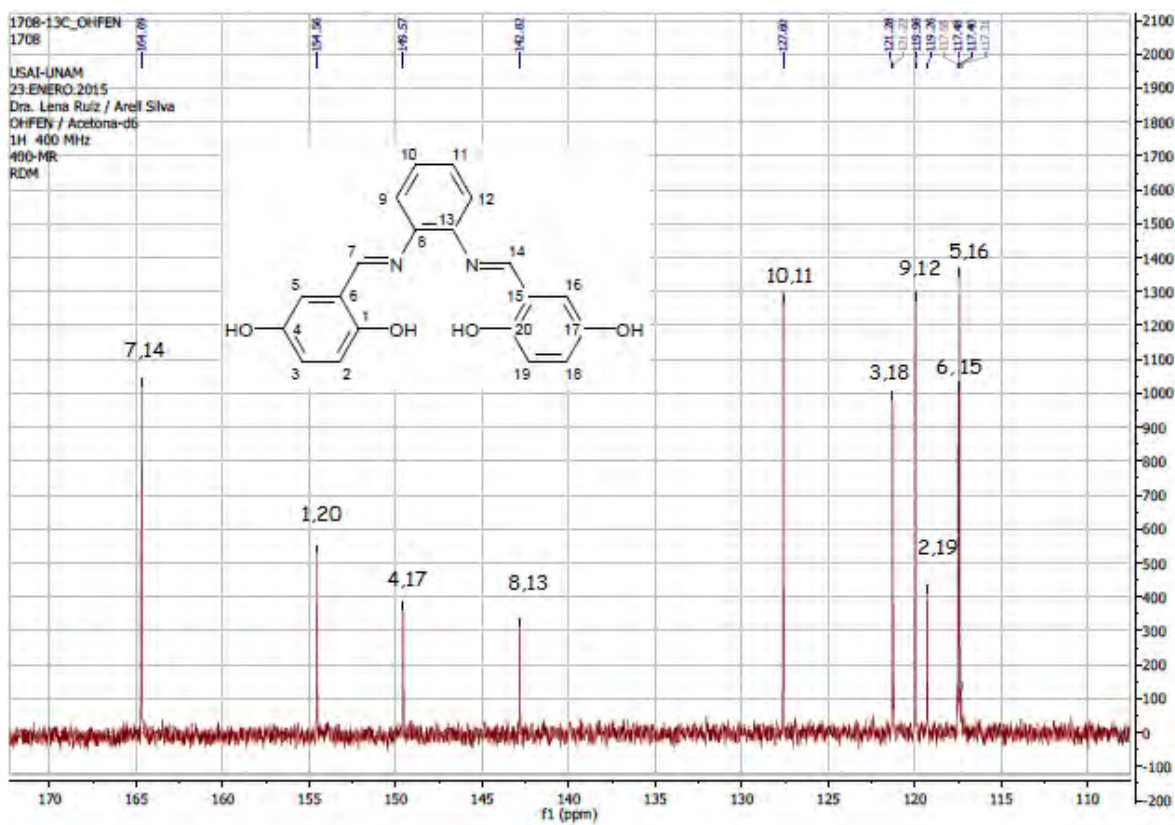


Figura IV.X Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de 5-OH-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en acetona-d<sub>6</sub>

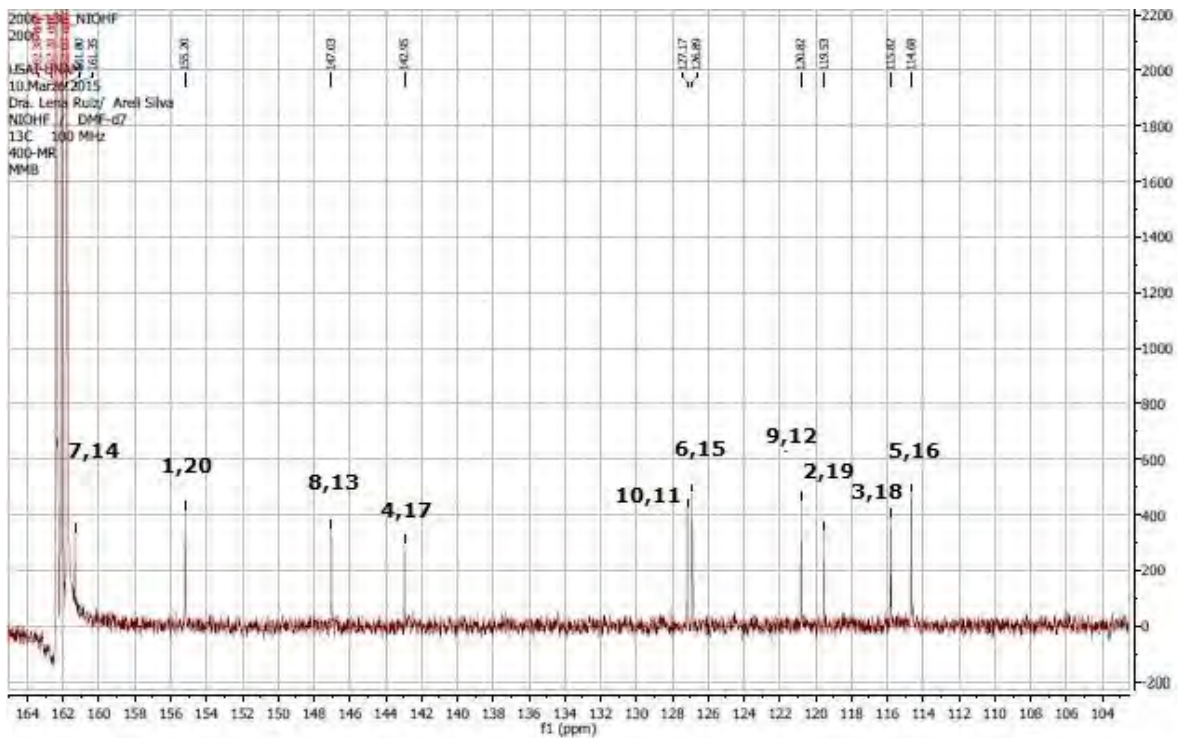


Figura IV.XI Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de Ni-5-OH-sal<sub>2</sub>fen en DMF-d<sub>7</sub>

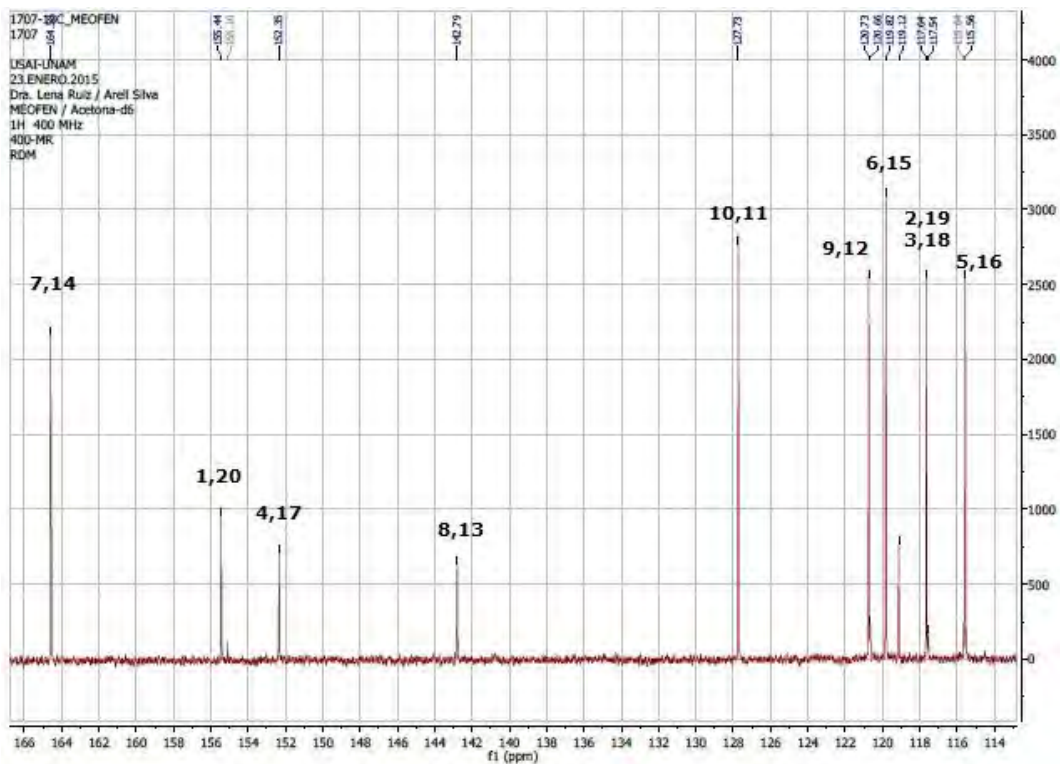


Figura IV.XII Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de 5-MeO-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en acetona-d<sub>6</sub>

## Espectros de COSY

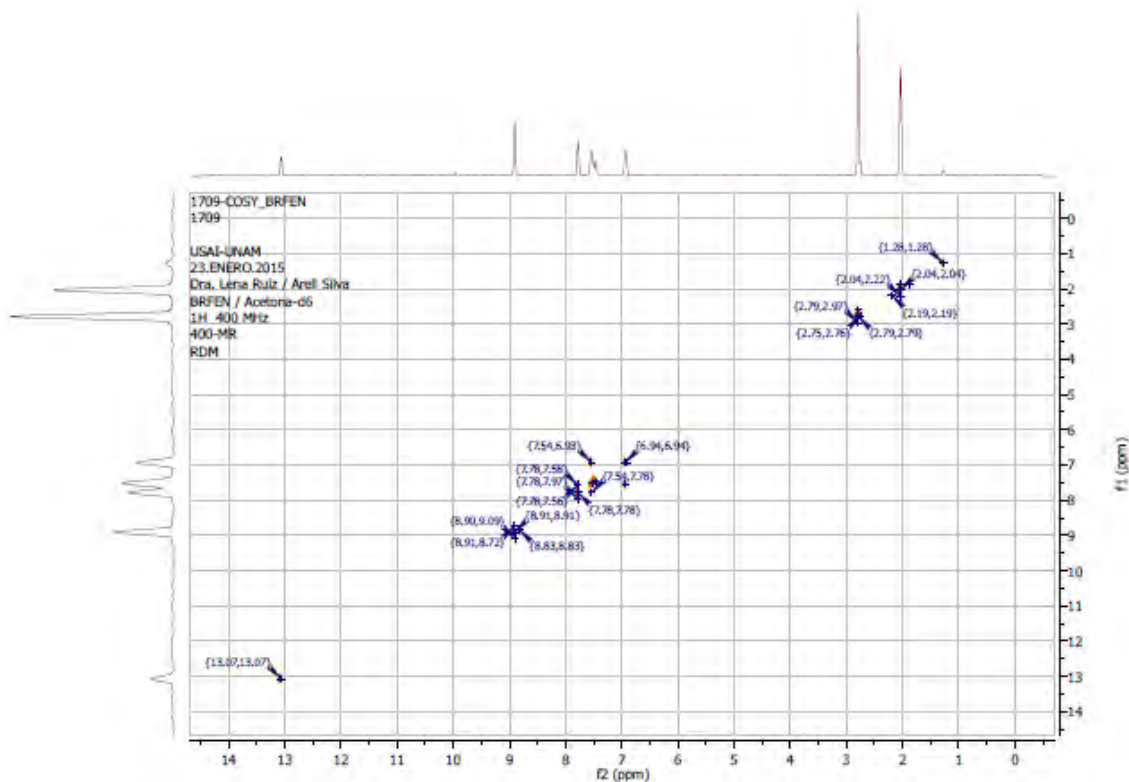


Figura IV.XIII Espectro de COSY de 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en acetona-d<sub>6</sub>

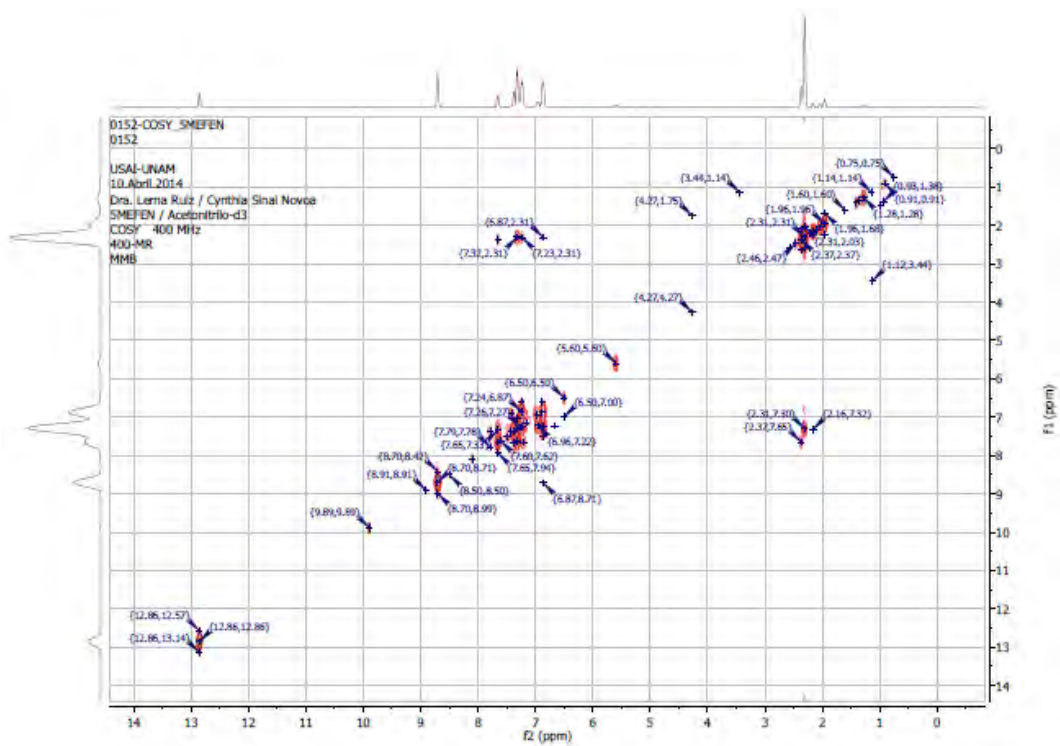


Figura IV.XIV Espectro de COSY de 5-Me-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en acetonitrilo-d<sub>3</sub>

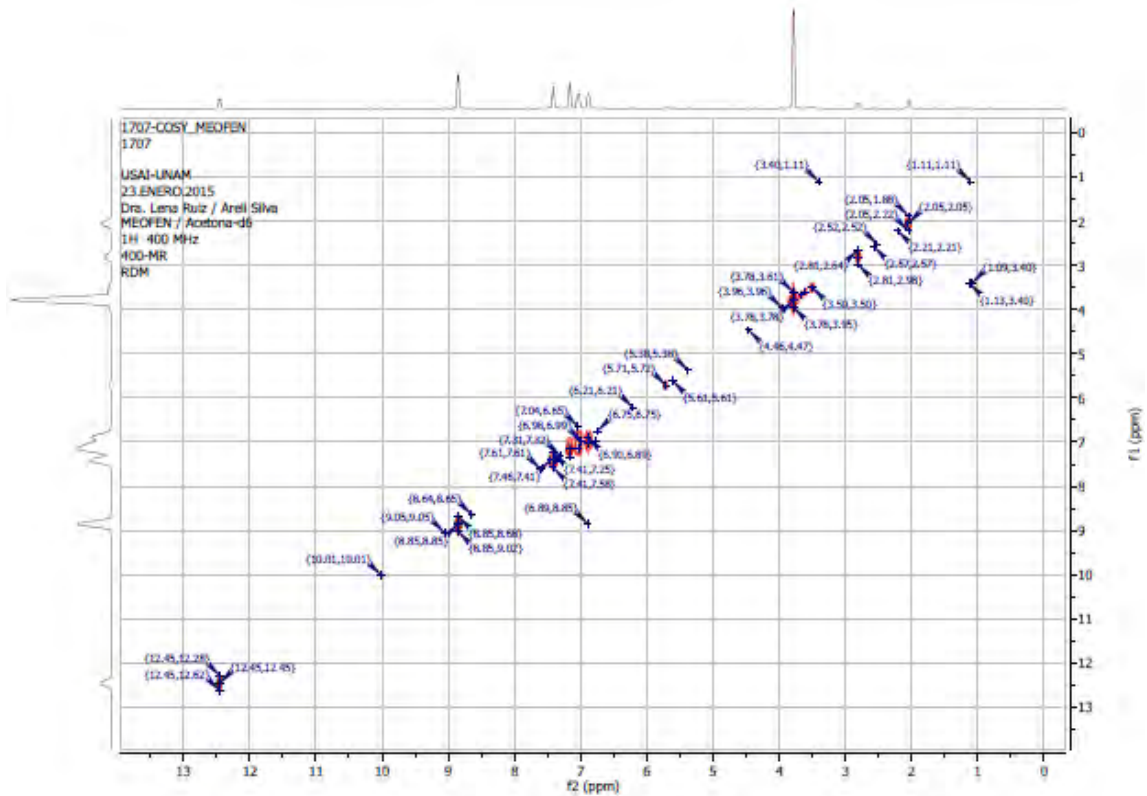


Figura IV.XV Espectro de COSY de 5-MeO-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en acetona-d<sub>6</sub>

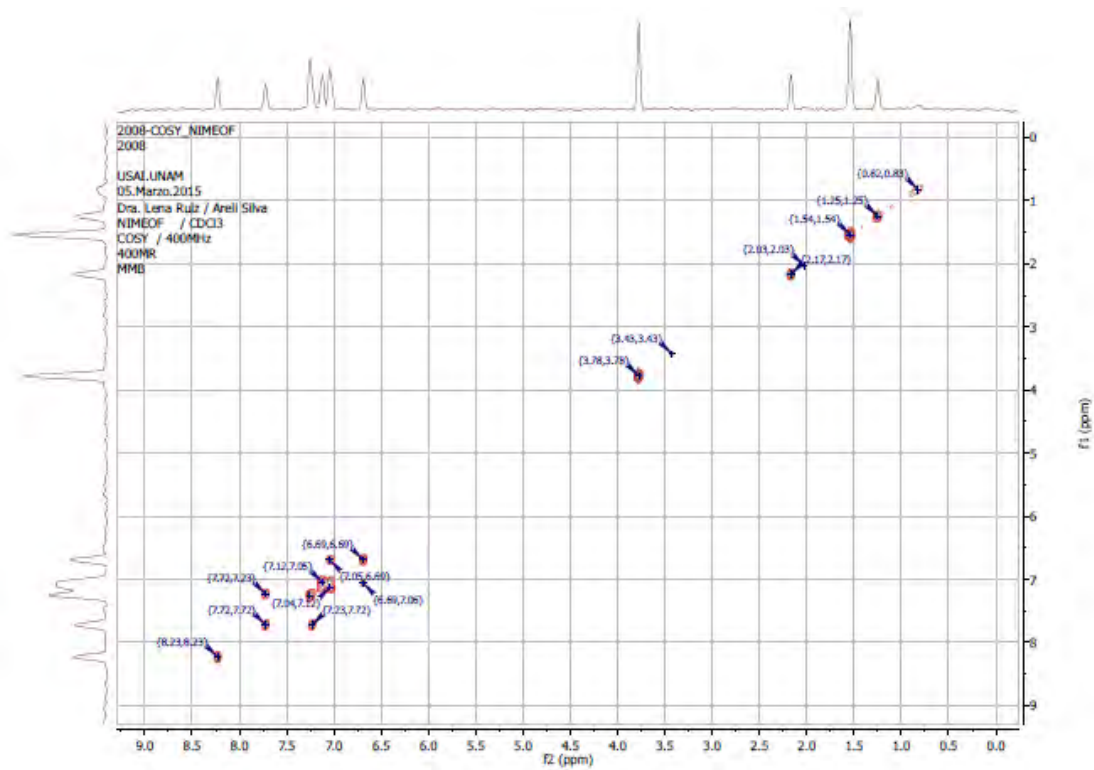


Figura IV.XVI Espectro de COSY de Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen en CDCl<sub>3</sub>

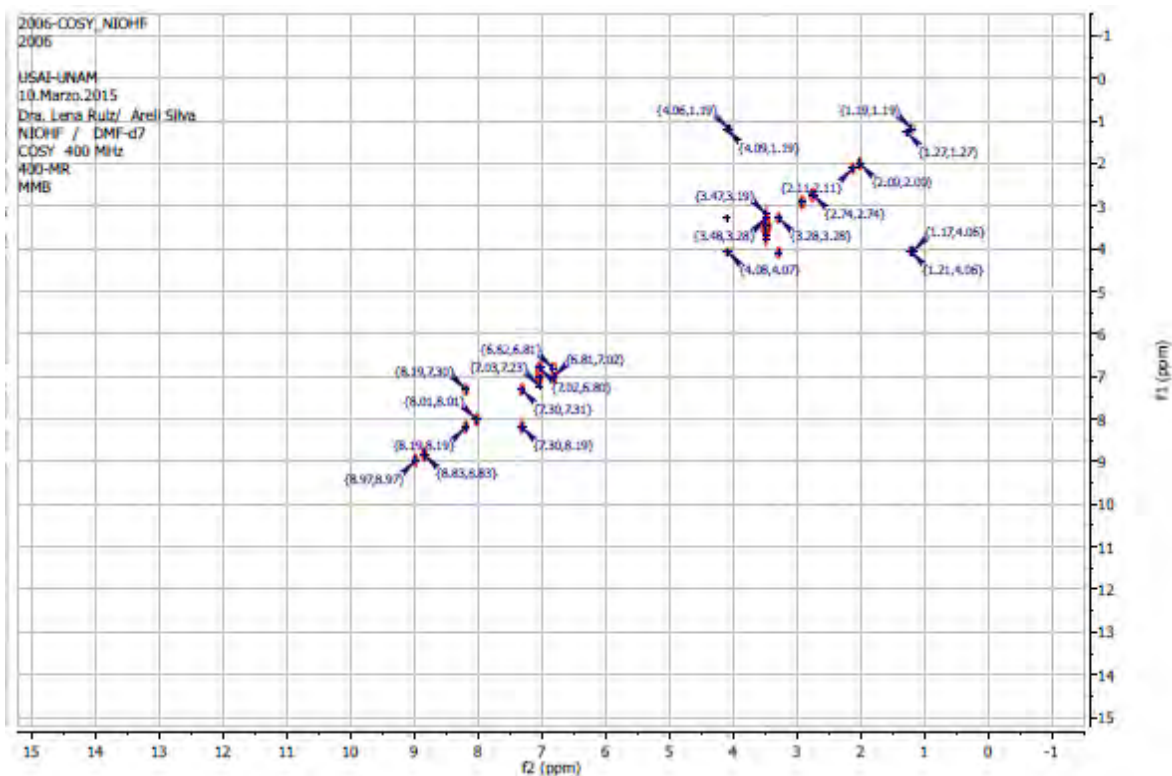


Figura IV.XVII Espectro de COSY de Ni-5-OH-sal<sub>2</sub>fen en DMF-d<sub>7</sub>

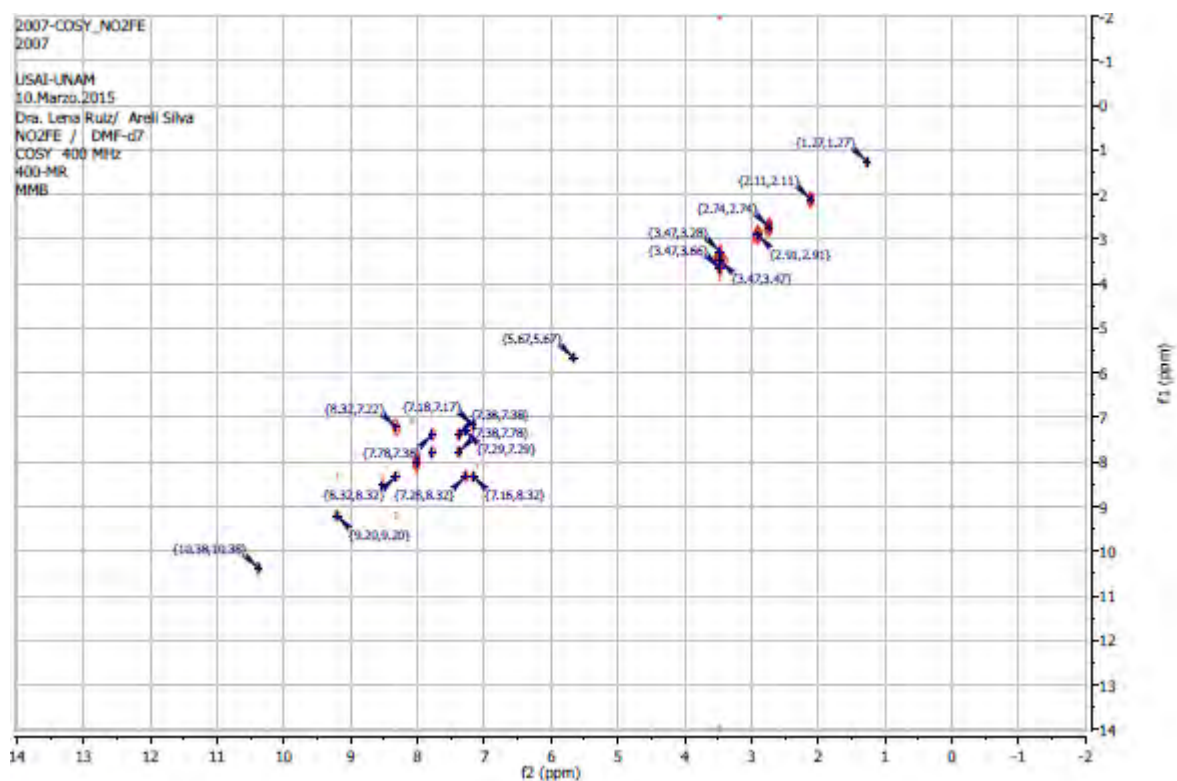


Figura IV.XVIII Espectro de COSY de 5-NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en DMF-d<sub>7</sub>

## Espectros de HSQC

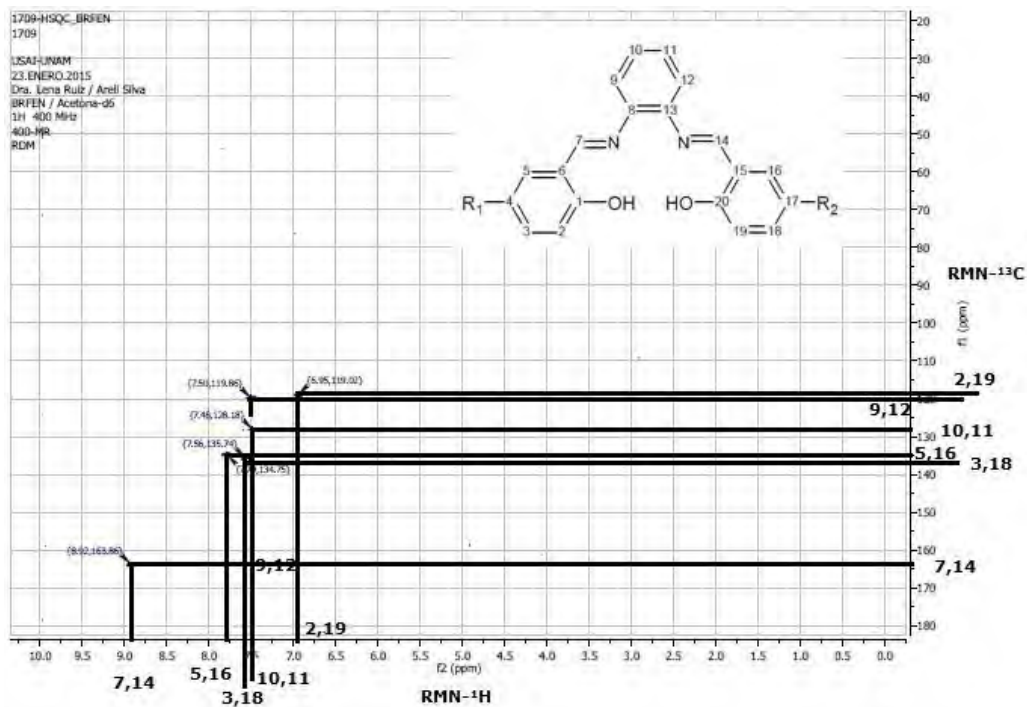


Figura IV.XIX Espectro de HSQC de 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen en acetona-d<sub>6</sub>

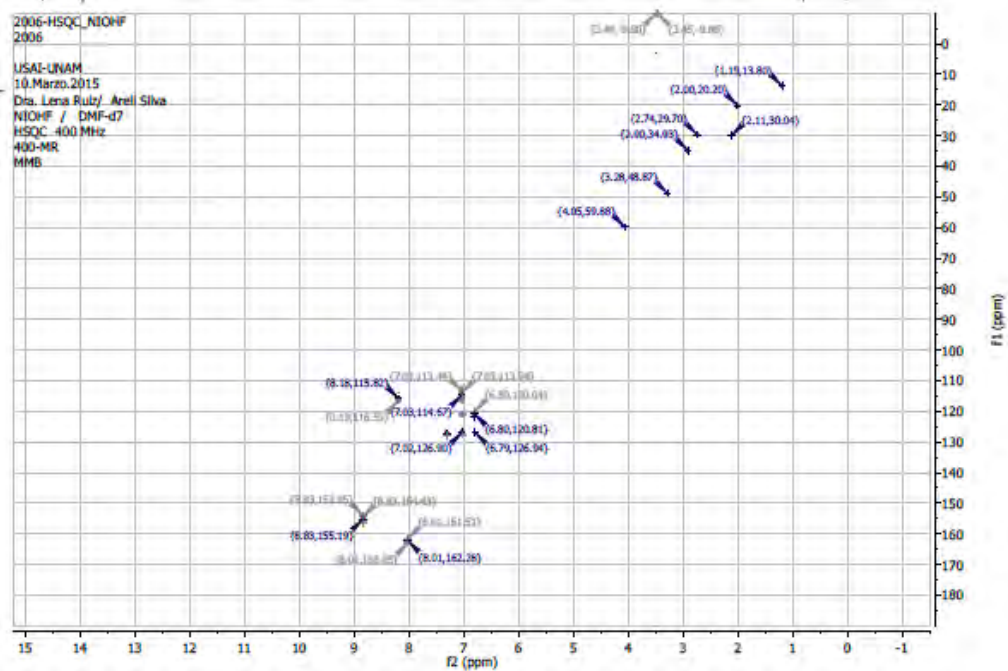


Figura IV.XX Espectro de HSQC de Ni-5-OH-sal<sub>2</sub>fen en DMF-d<sub>7</sub>

## V. Datos cristalográficos

Datos cristalográficos para la elucidación de la estructura del 5-Cl-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen

Tabla VI.I. Crystal data and structure refinement for clfenmcn.

Identification code	shelx	
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	385.23	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P b c a	
Unit cell dimensions	a = 7.3506(4) Å	α = 90°.
	b = 18.4261(7) Å	β = 90°.
	c = 25.0918(11) Å	γ = 90°.
Volume	3398.5(3) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.506 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.400 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1584	
Theta range for data collection	3.638 to 29.488°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 6, -22 ≤ k ≤ 25, -30 ≤ l ≤ 34	
Reflections collected	11738	
Independent reflections	3998 [R(int) = 0.0485]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3998 / 2 / 241	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.049	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.0919	
R indices (all data)	R1 = 0.0844, wR2 = 0.1077	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.386 and -0.414 e.Å <sup>-3</sup>	



Datos cristalográficos para la elucidación de la estructura del 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen

TablaVI.II Crystal data and structure refinement for 5brfen.

Identification code	shelx	
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	474.15	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P b c a	
Unit cell dimensions	a = 7.3845(7) Å	α = 90°.
	b = 18.7141(14) Å	β = 90°.
	c = 25.428(2) Å	γ = 90°.
Volume	3514.0(5) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.792 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	6.001 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1872	
Theta range for data collection	3.476 to 73.924°.	
Index ranges	-8 <= h <= 5, -23 <= k <= 16, -31 <= l <= 28	
Reflections collected	8926	
Independent reflections	3456 [R(int) = 0.0683]	
Completeness to theta = 67.684°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3456 / 2 / 241	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.111	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0553, wR2 = 0.1261	
R indices (all data)	R1 = 0.0852, wR2 = 0.1525	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.451 and -0.623 e.Å <sup>-3</sup>	

Datos cristalográficos para la elucidación de la estructura del 5-MeO-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen

Table VI.III Crystal data and structure refinement for meofenmcn.

Identification code	shelx	
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Formula weight	376.40	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C c	
Unit cell dimensions	a = 19.0892(16) Å	α = 90°.
	b = 13.2030(10) Å	β = 109.897(10)°.
	c = 7.6208(6) Å	γ = 90°.
Volume	1806.1(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.384 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.096 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	792	
Theta range for data collection	3.735 to 29.399°.	
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 23, -11 ≤ k ≤ 17, -10 ≤ l ≤ 7	
Reflections collected	4064	
Independent reflections	2812 [R(int) = 0.0244]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2812 / 4 / 261	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.085	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0833	
R indices (all data)	R1 = 0.0569, wR2 = 0.0929	
Absolute structure parameter	0.4(10)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.191 and -0.241 e.Å <sup>-3</sup>	

Datos cristalográficos para la elucidación de la estructura del 5-Ni-Me-sal<sub>2</sub>fen

Table VI.IV Crystal data and structure refinement for nimef.

Identificationcode	shelx	
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Ni O <sub>2</sub>	
Formula weight	401.09	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 12.0407(3) Å	α = 90°.
	b = 7.9323(2) Å	β = 104.882(3)°.
	c = 18.3960(5) Å	γ = 90°.
Volume	1698.07(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.569 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.163 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	832	
Theta range for data collection	3.434 to 29.557°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 16, -10 ≤ k ≤ 10, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	36647	
Independent reflections	4465 [R(int) = 0.0349]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4465 / 0 / 246	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.096	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0656	
R indices (all data)	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0703	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.383 and -0.282 e.Å <sup>-3</sup>	

Datos cristalográficos para la elucidación de la estructura del 5-Ni-MeO-sal<sub>2</sub>fen

Table VI.V Crystal data and structure refinement for nimeofen.

Identificationcode	shelx	
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Ni O <sub>4</sub>	
Formula weight	433.09	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 13.5517(4) Å	α = 90°.
	b = 7.7890(2) Å	β = 100.197(3)°.
	c = 17.0198(4) Å	γ = 90°.
Volume	1768.14(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.627 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.880 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	896	
Theta range for data collection	3.854 to 73.599°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -7 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	11435	
Independent reflections	3514 [R(int) = 0.0177]	
Completeness to theta = 67.684°	100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3514 / 0 / 264	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.056	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0852	
R indices (all data)	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0868	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.237 and -0.563 e.Å <sup>-3</sup>	

Datos cristalográficos para la elucidación de la estructura del Ni-sal<sub>2</sub>fen

Table VI. VI Crystal data and structure refinement for nisalfen.

Identification code	shelx	
Empirical formula	C <sub>43</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>9</sub> N <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Formula weight	1104.19	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 13.7180(10) Å	α = 115.285(12)°.
	b = 14.030(2) Å	β = 116.477(11)°.
	c = 14.908(2) Å	γ = 92.967(10)°.
Volume	2215.8(5) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.655 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.441 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1116	
Theta range for data collection	3.380 to 29.513°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	18883	
Independent reflections	10314 [R(int) = 0.0282]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10314 / 0 / 559	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.026	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0394, wR2 = 0.0796	
R indices (all data)	R1 = 0.0561, wR2 = 0.0892	
Largest diff. peak and hole	0.914 and -0.815 e.Å <sup>-3</sup>	

## VI. Espectrometrías de masa

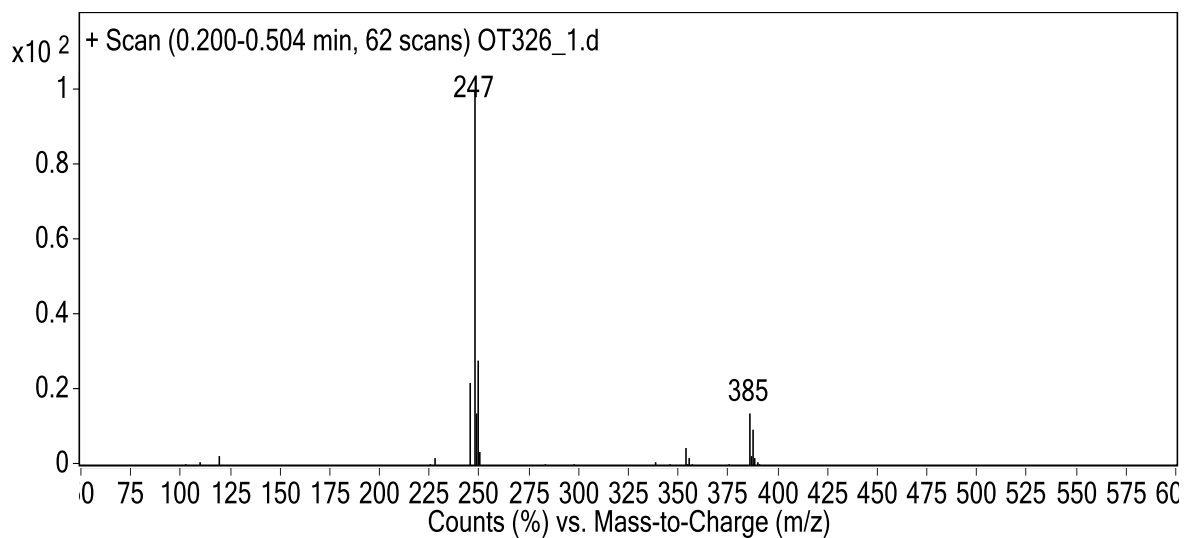


Figura VI.I Espectro de masas del 5-Cl-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen

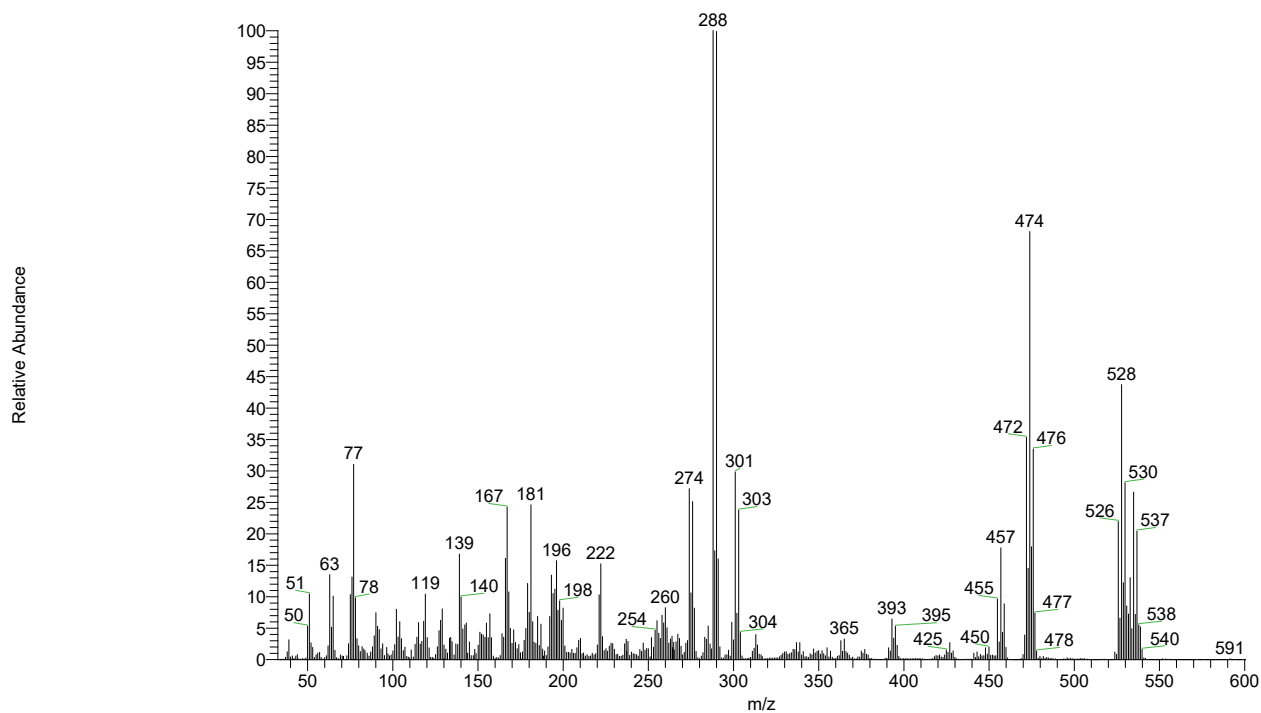


Figura VI.II Espectro de masas del 5-Br-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen

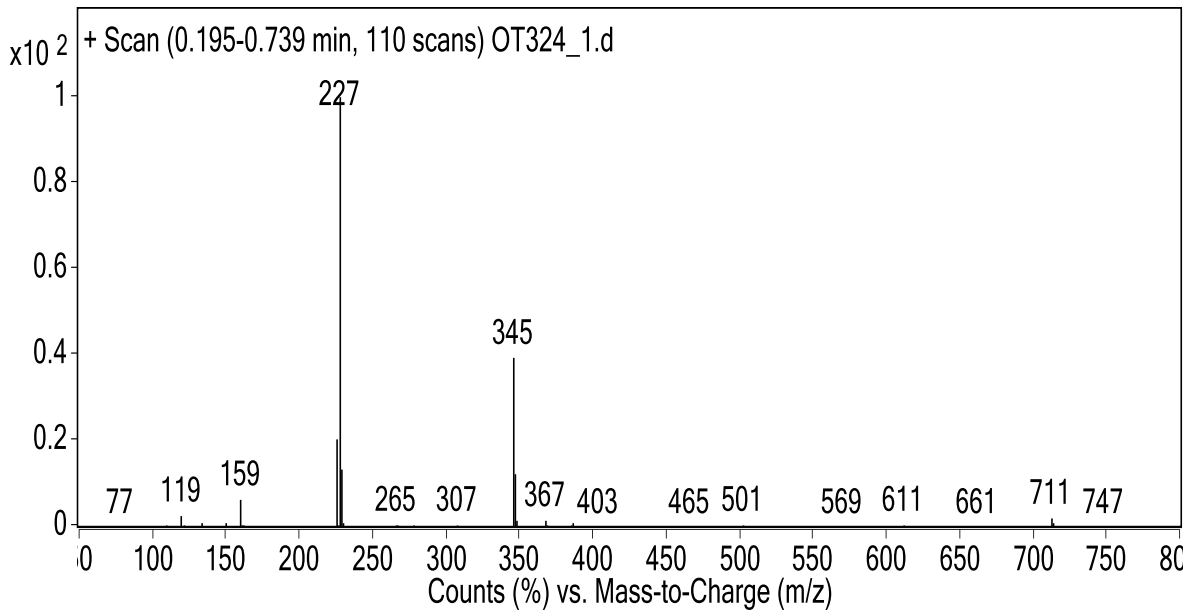


Figura VI.III Espectro de masas del 5-Me-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen

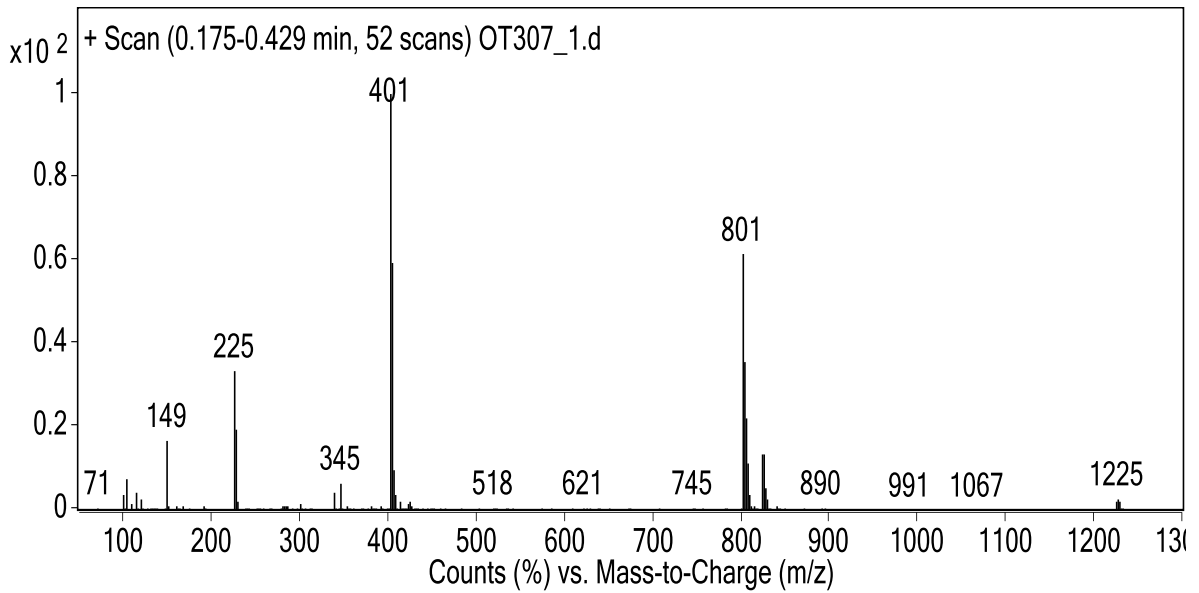


Figura VI.IV Espectro de masas del Ni-5-Me-sal<sub>2</sub>fen

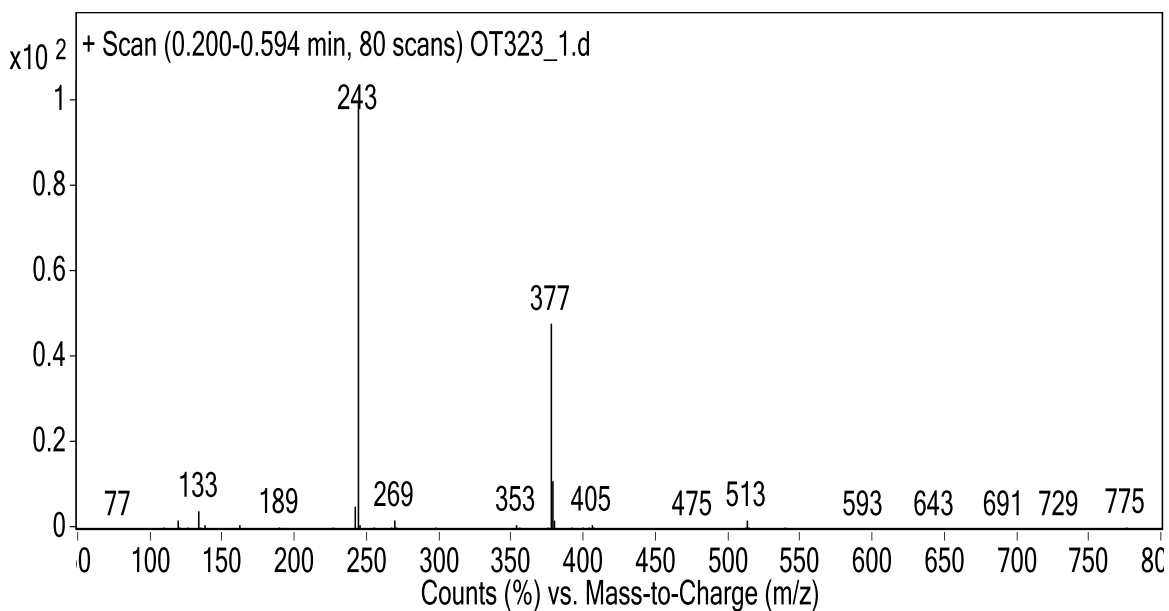


Figura VI.V Espectro de masas del 5-MeO-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen

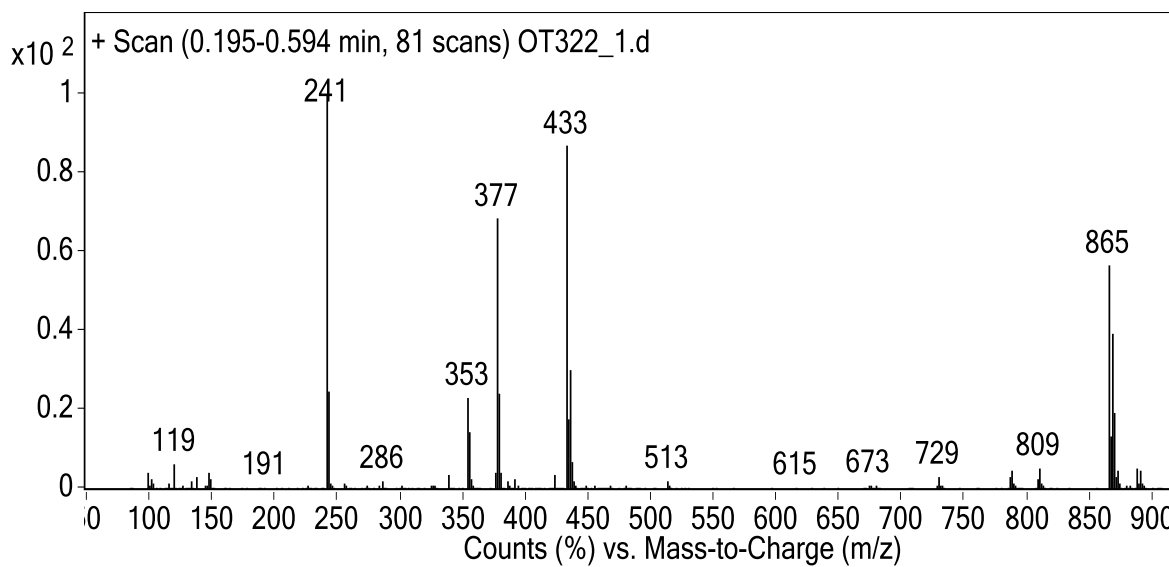


Figura VI.VI Espectro de masas del Ni-5-MeO-sal<sub>2</sub>fen



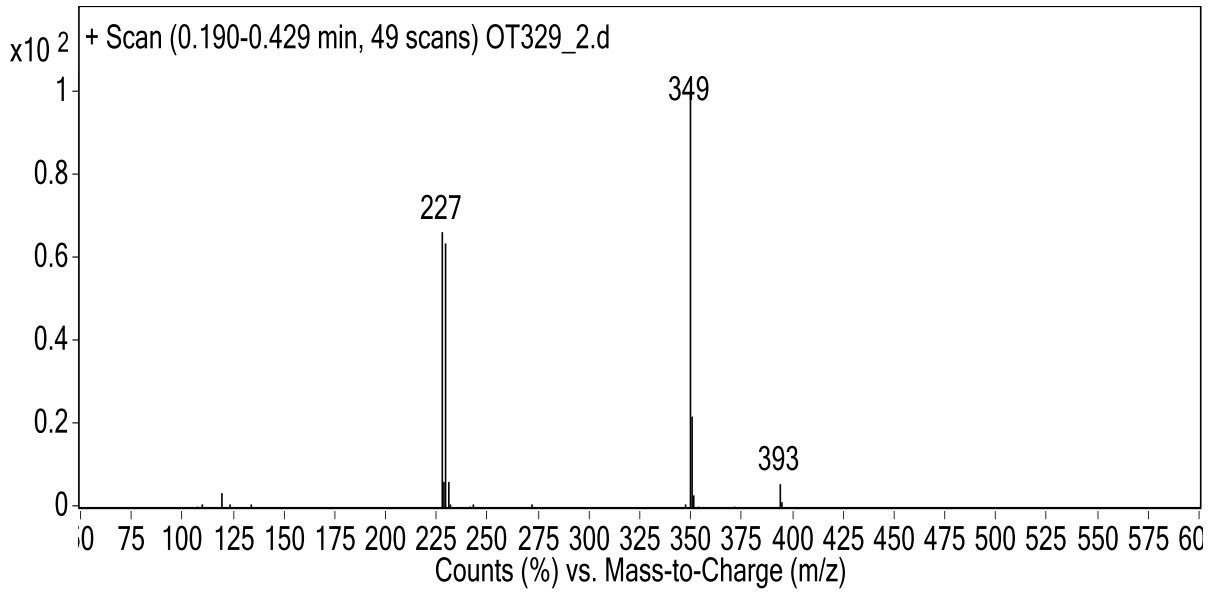


Figura VI.VII Espectro de masas del 5-OH-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen

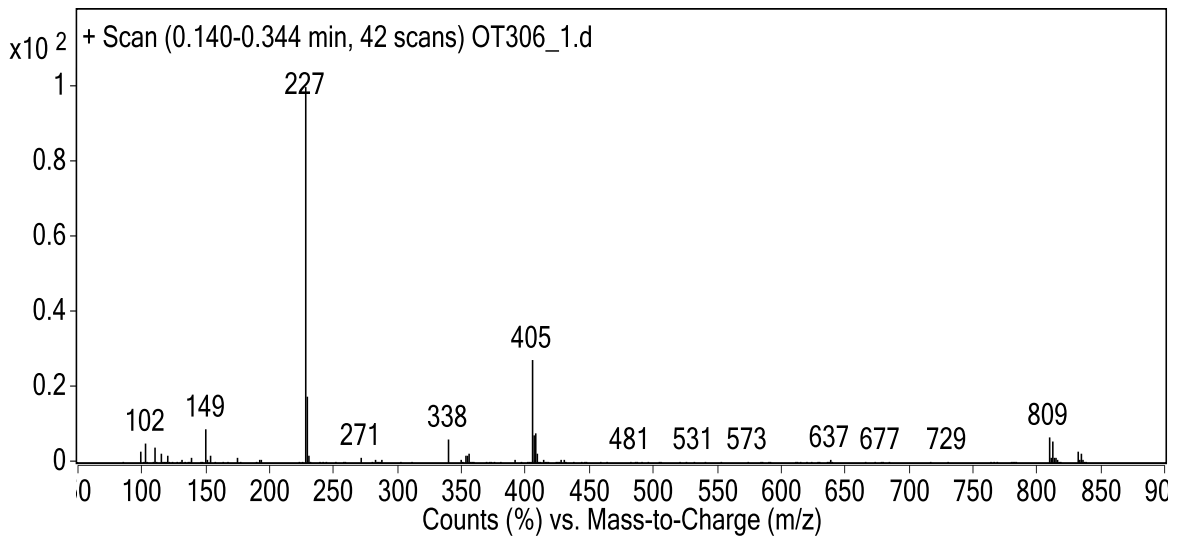


Figura VI.VIII Espectro de masas del Ni-5-OH-sal<sub>2</sub>fen

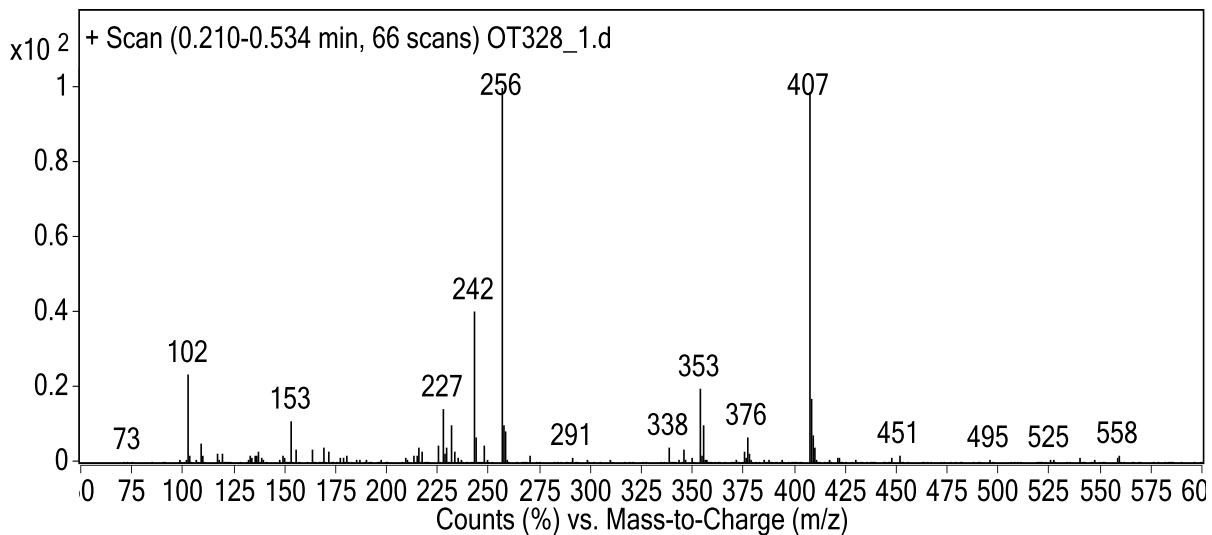


Figura VI.IX Espectro de masas del 5-NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen

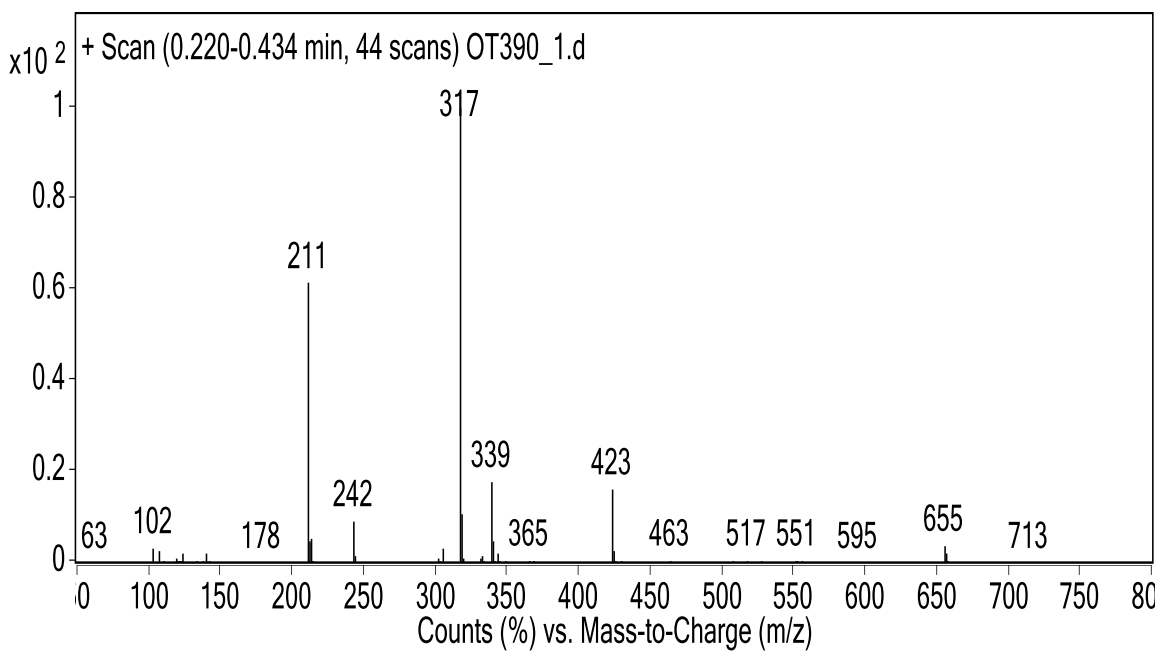


Figura VI.X Espectro de masas del 5-NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>sal<sub>2</sub>fen

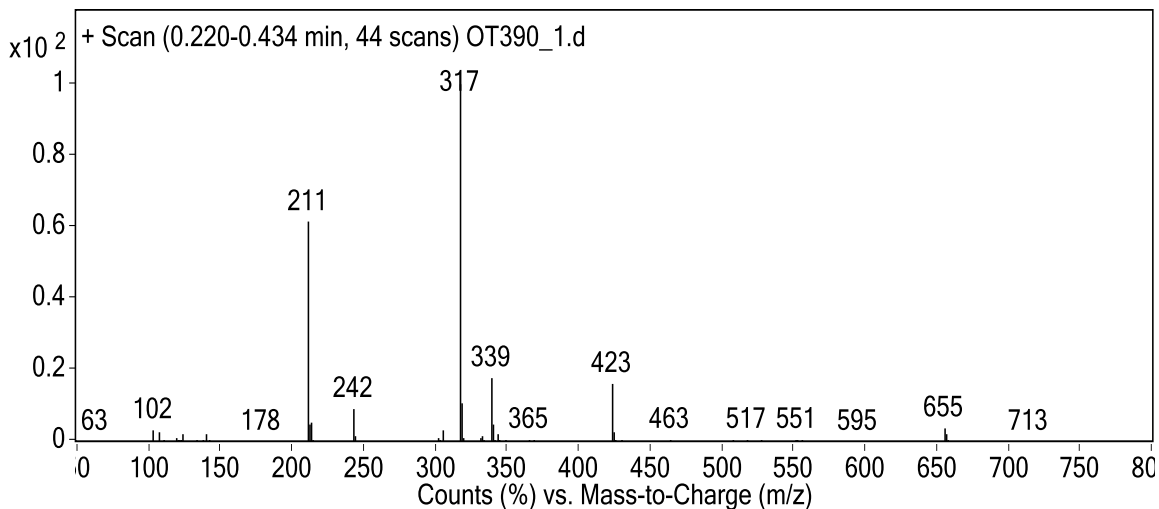


Figura VI.XI Espectro de masas del H<sub>2</sub>-sal<sub>2</sub>fen

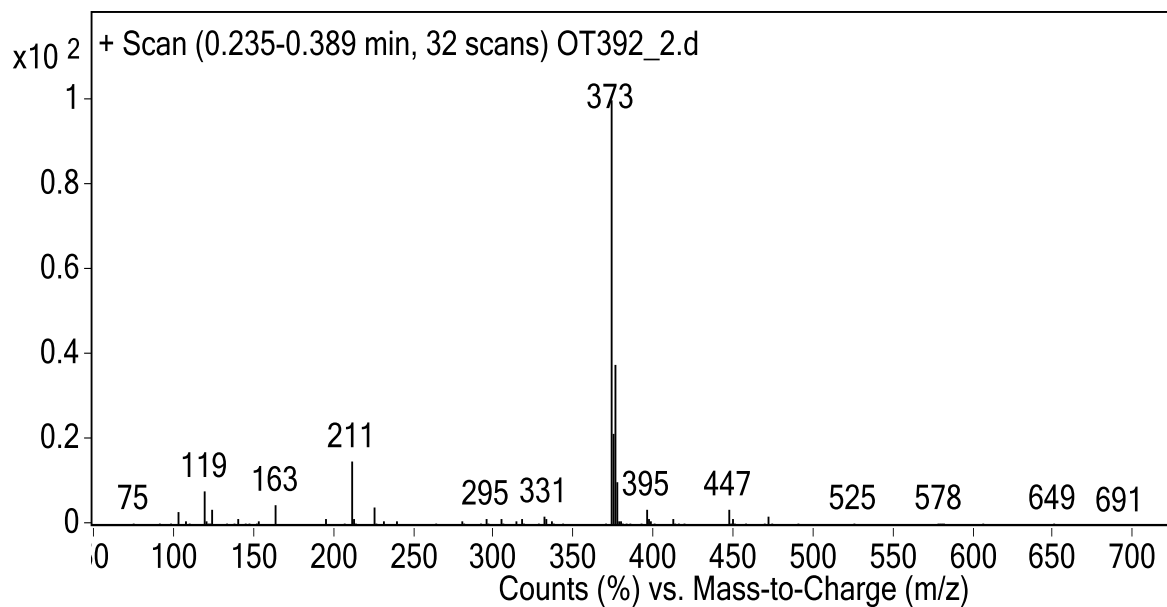


Figura VI.XII Espectro de masas del Ni-sal<sub>2</sub>fen

## Solubilidades de los compuestos

	Soluble 3					Medianamente soluble 2					Poco soluble 1			Insoluble 0		
	Acetona	MeCN	AcOEt	EtOH	MeOH	DMSO	Hexano	CHCl <sub>2</sub>	Cloroform <sub>o</sub>	H <sub>2</sub> O	DMF	Benceno	Tolueno	Propanol	Isopropanol	
5-Cl-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	1	3	1	0	1	2	0	3	1	0	2	0	2	1	1	
Ni-5-Cl-sal <sub>2</sub> fen	0	1	0	1	1	3	0	0	1	0	1	1	2	1	1	
5-Br-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	3	2	3	1	1	3	3	3	3	0	3	0	3	3	3	
Ni-5-Br-sal <sub>2</sub> fen	0	0	0	0	0	2	1	1	0	0	1	0	1	2	3	
5-Me-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	3	3	3	2	3	2	3	3	3	0	3	1	3	3	3	
Ni-5-Me-sal <sub>2</sub> fen	1	1	1	0	0	3	3	3	3	0	3	0	2	3	3	
5-MeO-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	3	3	3	3	2	3	3	3	3	0	3	0	2	3	3	
Ni-5-MeO-sal <sub>2</sub> fen	2	1	1	0	1	3	3	3	3	0	3	0	1	2	2	
5-OH-H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	3	1	3	1	1	3	0	0	0	0	3	0	0	3	3	
Ni-5-OH-sal <sub>2</sub> fen	1	1	0	2	2	3	0	0	0	0	3	0	1	3	3	
5-NO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	2	2	1	0	1	3	0	1	1	0	3	2	1	2	2	
Ni-5-NO <sub>2</sub> -sal <sub>2</sub> fen	0	1	1	1	1	1	1	0	1	0	2	0	1	2	1	
H <sub>2</sub> sal <sub>2</sub> fen	1	2	0	1	1	3	0	2	2	0	3	0	1	3	3	
Ni-sal <sub>2</sub> fen	2	2	1	1	1	3	0	3	3	0	3	1	1	2	2	