

28  
2ef.



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

Influencia del carácter  $\pi$  del ligante (N-N)  
en la fuerza del enlace Cu-O en compuestos  
del tipo [Cu(N-N)(O-O)]

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A:

GERARDO JUAN MEDINA DICKINSON



México, D. F.

1997

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**Jurado asignado según el tema:**

**Presidente:**

**Prof. Rocío Pozas Horcasitas**

**Vocal**

**Prof. Lena Ruiz Azuara**

**Secretario:**

**Prof. Laura María Gasque Silva**

**1<sup>er</sup> Suplente:**

**Prof. Sigfrido Escalante Tovar**

**2<sup>do</sup> Suplente:**

**Prof. Silvia Elena Castillo Blum**

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudio  
de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.**

**Asesora: Dra. Laura María Gasque Silva**



**Sustentante: Gerardo Juan Medina Dickinson**



A mis padres, Gerardo y Patricia,  
y mi nana Cecilia

## **Agradecimientos**

Principalmente a Laura Gasque por sus enseñanzas y su cariño. A Rafael Moreno por resolver las estructuras cristalinas presentes en esta tesis, así como por su ayuda y sus consejos. A Lena Ruiz por quien mucho es posible, y finalmente, a Armando Marín y Erika Martín por su ayuda y su tiempo.

## Índice

I.- Introducción	1
II.- Antecedentes	2
II.1.- Estabilidad de compuestos mixtos en disolución	2
II.2.- Influencia de la formación de enlaces $\pi$	5
II.3.- Espectroscopía de infrarrojo	7
II.4.- IR de acetilacetatos	8
II.5.- IR de oxalatos	8
II.6.- IR de salicilaldehidatos	9
II.7.- IR de salicilatos	10
II.8.- IR de malonatos	10
III.- Resultados y discusión	11
III.1.- Síntesis y caracterización	11
III.1.1.- Bis-quelatos de los donadores por nitrógeno	12
III.1.2.- Bis-quelatos de los donadores por oxígeno	15
III.1.3.- Compuestos mixtos de acetilacetato	18
III.1.4.- Compuestos mixtos de salicilaldehidato	20
III.1.5.- Compuestos mixtos de oxalato	22
III.1.6.- Compuestos mixtos de salicilato	25
III.1.7.- Compuestos mixtos de malonato	26
III.2.- Estudio de la variación de la banda Cu-O en el infrarrojo lejano	31
III.2.1.- Compuestos mixtos de acetilacetato	31
III.2.2.- Compuestos mixtos de salicilaldehidato	35
III.2.3.- Compuestos mixtos de oxalato	39
III.2.4.- Compuestos mixtos de salicilato	45
III.2.5.- Compuestos mixtos de malonato	60
IV.- Conclusiones	73
V.- Referencias bibliográficas	76

<b>Apéndice I</b>	<b>79</b>
A.1.1.- Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Cu}(\text{5NO}_2\text{fen})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<b>79</b>
A.1.2.- Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Cu}(\text{5,6dmfen})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	<b>84</b>
A.1.3.- Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	<b>88</b>
A.1.4.- Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Cu}(\text{4,4'dmbipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<b>93</b>
<b>Apéndice II. Parte experimental</b>	<b>98</b>
<b>Apéndice III. Compuestos de la forma <math>\text{K}_2[\text{Cu}(\text{5-X-sal})_2]</math></b>	<b>103</b>
<b>Apéndice IV. Síntesis y caracterización de compuestos de la forma <math>\text{K}_2[\text{M}(\text{mal})_2]</math></b>	<b>105</b>

## I.- Introducción:

El presente trabajo surgió debido al papel tan importante que tienen los metales de transición en ciertas enzimas y a los estudios realizados sobre la estabilidad de compuestos ternarios en solución acuosa desde la década de los 60's. Dado que la formación de los compuestos mixtos se ve favorecida por diversos factores, el presente trabajo está enfocado a la síntesis y caracterización de compuestos mixtos de cobre en que se tengan donadores por nitrógeno (N-N), y donadores por oxígeno (O-O), para posteriormente estudiar los espectros en el infrarrojo lejano de cada uno de los compuestos mixtos. Dado que las vibraciones para los elementos pesados aparecen en la región del lejano, mediante esta técnica se pretende estudiar la fuerza del enlace Cu-O de los compuestos mixtos dependiendo del donador por nitrógeno (N-N) utilizado. Para dicho estudio se sintetizaron todos los bis-quelatos de cobre con los donadores por nitrógeno y los donadores por oxígeno. Una vez identificadas las bandas de vibración Cu-O en el lejano se sigue el estudio de cómo varía la banda de vibración Cu-O en los compuestos mixtos. Como la frecuencia de vibración y el número de onda son cantidades proporcionales a la energía, entonces se puede determinar de manera cualitativa si ha existido un aumento o decremento en la fuerza del enlace en función de qué tipo de sustituyentes se tiene en los donadores por nitrógeno. Entre los factores que contribuyen notablemente a la mayor estabilidad de los compuestos mixtos respecto a los bis-quelatos de los donadores tanto por nitrógeno o por oxígeno que los originaron se encuentra el carácter aromático de los donadores por nitrógeno (o por oxígeno) debido a que, en el caso de tener como donadores por nitrógeno a fenantrolinas y bipyridinas, estos se comportan como aceptores  $\pi$  con mayor o menor intensidad (dependiendo de los sustituyentes sobre la molécula) y se refleja en una variación en la fuerza del enlace Cu-O. Para tener una referencia respecto a la cual se mide esta variación en la fuerza del enlace, se utilizó como donador por nitrógeno (para todas las series de compuestos) el ligante N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina que no es un aceptor  $\pi$ . Los valores obtenidos para la vibración Cu-O en todos los compuestos en que (N-N) sea un donador por nitrógeno aromático se compararon con aquel en el compuesto mixto que presenta carácter  $\pi$  nulo para poder arribar a conclusiones que involucren directamente a la influencia del carácter  $\pi$  de los donadores (N-N) en la fuerza del enlace Cu-O en compuestos mixtos del tipo [Cu(N-N)(O-O)], estudiados desde hace tiempo por nuestro grupo de trabajo.

Por otro lado, los compuestos sintetizados se han caracterizado por distintas técnicas (infrarrojo mediano, conductividad, análisis elemental, etc.), dado a que algunos de ellos se estudian como agentes con potencial actividad antineoplásica<sup>1, 2, 3</sup> y una caracterización de ellos resulta útil. De todos los compuestos que se incluyen en este rubro, se han sintetizado dos nuevas series de compuestos mixtos: aquéllas en que el donador por oxígeno es malonato (mal<sup>2-</sup>) y salicilato (sal<sup>2-</sup>).

## II.- Antecedentes:

### Estabilidad de compuestos mixtos en disolución:

Debido al importante papel que juegan los metales en los complejos enzimáticos, en las últimas décadas ha habido un creciente interés en el estudio de la interacciones existentes entre un metal y compuestos parecidos a los existentes en el sitio prostético de la enzima. Dichos estudios de estabilidad y reactividad de compuestos de coordinación mixtos comenzaron a adquirir importancia en la década de los 60's. La importancia esencial de estos sistemas, fue descubrir que el cobre, en muchos sistemas enzimáticos, se encuentra coordinado al grupo imidazol existente en las cadenas laterales del aminoácido histidina en las proteínas<sup>1</sup>. Los estudios realizados tratan sobre la estabilidad, estructura y reactividad de compuestos mixtos del tipo M(A)(B). En dichos estudios se distingue entre dos posibles tipos de compuestos: (i) aquellos en que ambos ligantes simplemente se coordinan al mismo ion metálico y, por tanto, admiten sólo efectos de estabilidad indirectos y (ii) aquellos compuestos en que ocurren interacciones intramoleculares ligante-ligante.

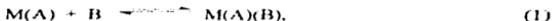
De acuerdo con dichos estudios de estabilidad de compuestos ternarios, se determinan en disolución los valores de las constantes de formación de dichos compuestos:

Para un ion metálico M y para dos ligantes distintos A y B, la constante de formación está dada por el siguiente equilibrio (las cargas tanto del metal como de los ligantes se omiten por razones de simplicidad):

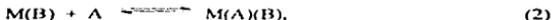


para el cual  $\beta = [M(A)(B)]/([M][A][B])$ .

Si se considera la siguiente reacción, en que el compuesto mixto, M(A)(B), se forma a partir de un compuesto previo, entonces tenemos:



con una constante de formación  $K_{M(A)(B)M(A)} = [M(A)(B)]/([M(A)][B])$ , o bien:



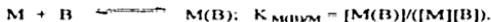
con una constante de formación  $K_{M(A)(B)M(B)} = [M(A)(B)]/([M(B)][A])$ .

Debido a que los sistemas bajo estudio son cinéticamente lábiles, las especies M(A)(B) y M(B)(A) son idénticas. La constante global de estabilidad, que puede determinarse experimentalmente, está relacionada tanto con  $K_{M(A)(B)M(A)}$  y  $K_{M(A)(B)M(B)}$  de acuerdo con las siguientes ecuaciones respectivamente:

$$\log K_{M(A)B(M)} = \log \beta - \log K_{M(A)M}$$

$$\log K_{M(A)B(M)} = \log \beta - \log K_{M(B)M}$$

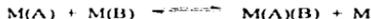
en que  $K_{M(A)M}$  y  $K_{M(B)M}$  se refieren a los siguientes equilibrios de formación de los compuestos  $M(A)$  y  $M(B)$ :



Una manera de dar una medida de la estabilidad de los compuestos ternarios se logra mediante la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \Delta \log K_M &= \log K_{M(A)B(M)} - \log K_{M(B)M} \\ &= \log K_{M(A)B(M)} - \log K_{M(A)M} \\ &= \log \beta - \log K_{M(A)M} - \log K_{M(B)M} \end{aligned}$$

El valor de  $\Delta \log K_M$  caracteriza la tendencia del ligante B a coordinarse al compuesto  $M(A)$  de acuerdo con la ecuación (1) o bien, la tendencia del ligante A a coordinarse al compuesto  $M(B)$  de acuerdo con la ecuación (2)<sup>4, 5, 6, 7, 8, 9, 10</sup>. El valor de  $\Delta \log K_M$  también es el logaritmo de la constante de equilibrio de la siguiente reacción:



En general se esperan valores negativos<sup>4</sup> de  $\Delta \log K_M$  pues  $K_{M(M)M} > K_{M(M)M}$ . Esto coincide con lo esperado estadísticamente: hay más disponibilidad espacial de que se coordine un primer ligante a un ion metálico que en el caso en que se coordina un segundo ligante. Dependiendo de la geometría del complejo y de la denticidad del ligante, se tienen distintos valores para  $\Delta \log K_M$ . En general, para la coordinación de dos ligantes bidentados distintos a una esfera octaédrica de coordinación,  $\Delta \log K_{ob} = -0.38$ , mientras que, para la esfera de coordinación distorsionada del  $Cu^{2+}$ ,  $\Delta \log K_{ob} \cong -0.9$ . Debe notarse que, en el caso de que los dos ligantes sean iguales, *i.e.*,  $A = B$ , la probabilidad de que ocurra la disociación es de dos y, por lo tanto, se deben de agregar -0.3 unidades logarítmicas a los valores dados. Esto quiere decir que los valores esperados estadísticamente son menores para los compuestos binarios que les dan origen, es decir,  $\log K_{M(M)M} - \log K_{M(M)M} = -0.68$  y  $\log K_{CuL'CuL} - \log K_{CuCuL} \cong -1.2$ .

Existe<sup>4</sup> otra manera de cuantificar la estabilidad de un compuesto ternario. Esta se basa en la "antidesproporción" de acuerdo con el siguiente equilibrio:



Log X se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \log X &= 2 \log \beta_{MM(A)(B)} - (\log \beta_{MM(A)2} + \log \beta_{MM(B)2}) \\ &= (\log K_{M(A)M(A)(B)} - \log K_{M(B)M(B)2} + (\log K_{M(B)M(B)(A)} \\ &\quad - \log K_{M(A)M(A)2}) \end{aligned}$$

$K_{M(A)M(A)2}$ ,  $K_{M(B)M(B)2}$ ,  $\beta_{MM(A)2}$  y  $\beta_{MM(B)2}$  son, respectivamente, las constantes de los equilibrios binarios que se presentan a continuación:



Aunque esta descripción posee un fundamento estadístico muy firme ( $\log X_{stat} = 0.6$ ) que es independiente de la geometría de la esfera de coordinación del ion metálico, también posee la desventaja de que la estabilidad de los compuestos ternarios se compara a la estabilidad de los compuestos binarios (1:2) que les dan origen. Es importante considerar que los compuestos  $M(A)_2$  y  $M(B)_2$  no se encuentran presentes en la trayectoria de reacción necesaria para obtener el compuesto  $M(A)(B)$ , de aquí que en  $K_{M(A)M(A)2}$ ,  $K_{M(B)M(B)2}$  puedan aparecer diversos factores que posteriormente aparecerán en log X.

Los valores de log X y  $\Delta \log K_M$  son los utilizados para cuantificar la estabilidad de un compuesto ternario<sup>4, 5, 6, 7, 8, 9, 10</sup> en relación a los compuestos binarios que le dan origen, y no los valores de las otras constantes  $\log \beta_{MM(A)(B)}$ ,  $\log K_{M(A)M(A)(B)}$  o  $\log K_{M(B)M(B)(A)}$ , pues los valores anteriores dependen directamente de la basicidad de los ligantes ya que algunos de éstos pueden protonarse en solución acuosa. Sin embargo, log X y  $\Delta \log K_M$  dependen sólo indirectamente de la basicidad de los ligantes. De esta manera, se cancelan factores como la basicidad de los ligantes y aparecen en estas descripciones aumentos o decrementos debidos a las interacciones directas o indirectas ligante-ligante.

A partir de las consideraciones estadísticas hechas previamente, se sigue que ciertos efectos favorecen la formación de complejos mixtos. Entre estos factores se encuentran la neutralización de carga, factores estéricos y la formación de enlaces  $\pi$ .

En cuanto a neutralización de la carga se refiere, se ha observado<sup>4, 5, 6, 8, 9</sup> que los efectos de neutralización de carga en que A sea un ligante neutro y B un ligante con dos cargas negativas (B<sup>2-</sup>) son en general muy pequeños en relación al valor estadístico de 0.6 unidades logarítmicas.

En cuanto a factores estéricos se refiere, grupos voluminosos, un exceso de sitios de coordinación y el tamaño de un anillo quelatante son factores importantes a considerar pues afectan en mayor grado los valores de  $\log X$  y  $\Delta \log K_M$  aún más que los efectos obtenidos por neutralización de carga.

En cuanto al tamaño del anillo quelatante, se determinó una regla general para compuestos ternarios de Cu(II)<sup>4, 6</sup> en que se observó que los sistemas que contienen dos anillos quelatantes, en que uno es de seis miembros y el otro de cinco miembros, se favorecen mucho más que aquellos casos en que los dos anillos tienen el mismo número de átomos. Existen datos que indican que lo opuesto ocurre en compuestos en que el ion metálico es el Ni(II), por lo tanto, es probable que dichas tendencias sean exclusivas del metal bajo estudio.

#### Influencia de la formación de enlaces $\pi$ :

La formación de enlaces  $\pi$  de retrodonación, que son posibles entre iones metálicos como el Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, etc., y bases que contienen N heteroaromático como la 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, etc., son un factor de considerable importancia en la estabilidad de los compuestos ternarios -en comparación con los factores antes mencionados- siempre y cuando el segundo ligante sea un donador por oxígeno del tipo (O-O) como ocurre en los fenolatos, en los carboxilatos o en los fosfatos. En este caso, el equilibrio antes mencionado



puede incluso desplazarse considerablemente hacia la formación de productos, es decir,  $\Delta \log K_M > 0$ . Esto se ha observado en compuestos ternarios de cobre con pirocatecolato y 2,2'-bipiridina, en que la tendencia del [Cu(2,2'-bipi)]<sup>2+</sup> a coordinarse con el pirocatecolato (pir<sup>2-</sup>) es muchísimo mayor que su tendencia a coordinarse a un ligante que no posee átomos donadores (O-O) como, por ejemplo, el 1,2-diaminobenceno. De igual manera, si en lugar de la base heteroaromática que contiene átomos donadores de nitrógeno del tipo (N-N), ésta se sustituye por etilendiamina en que el efecto  $\pi$  es nulo, se observa que la tendencia del pir<sup>2-</sup> a coordinarse al [Cu(en)]<sup>2+</sup> disminuye considerablemente. Estos fenómenos no se observan solamente a nivel de disoluciones acuosas, también se ha observado que esto ocurre en complejos ternarios de superficie como, por ejemplo, el [Cu(2,2'-bipi)]<sup>2+</sup> adsorbido por la interfase sílica-agua.

Se ha mostrado por EPR<sup>4, 8</sup> que el ligante donador por N heteroaromático recibe densidad electrónica  $\pi$  del ion cobre y que se tiene un incremento considerable en este proceso al enlazarse un donador por oxígeno al  $\text{Cu}^{2+}$ . Estos efectos electrónicos son los que se han indicado como responsables del aumento tan fuerte en la estabilidad de los compuestos ternarios.

### Espectroscopía de infrarrojo:

En la espectroscopía de infrarrojo se utiliza radiación electromagnética de distintas frecuencias para irradiar una muestra y la intensidad de la luz que se transmite se mide a cada una de estas frecuencias<sup>11</sup>. Aquellas frecuencias que correspondan a energías vibracionales de la muestra se traducirán en una absorción por la muestra obteniéndose una menor intensidad de luz transmitida que en aquellas frecuencias en que la muestra no absorba.

El tratamiento más sencillo que puede darse en función de las vibraciones poliatómicas es el obtenido al considerar una molécula diatómica. Cuando se aplica el tratamiento mecánico-cuántico al modelo del oscilador armónico para una molécula diatómica se llega a la siguiente expresión para la energía vibracional:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) (h/2\pi) \sqrt{k/\mu}$$

en que  $v$  es el número cuántico vibracional que toma los valores  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ ;  $h$  es la constante de Planck,  $\mu$  es la masa reducida del sistema y  $k$  la constante de fuerza del enlace químico. De aquí que la energía vibracional es proporcional a la fuerza del enlace, y dado que  $E = hv = hc/\lambda = h\nu$ , entonces el número de onda al cual aparece determinada banda en un espectro, es una manera indirecta de medir la fuerza del enlace, que será mayor si  $v$  aumenta y menor si  $v$  disminuye.

Para citar un ejemplo, de acuerdo con diversos estudios realizados en compuestos de coordinación con el ligante amoniaco<sup>12</sup>, se ha llegado a resultados que atañen a un aumento o decrecimiento en la fuerza del enlace M-N. Se observa que en los compuestos de coordinación del tipo  $M(NH_3)_n^{+}$ , las bandas características al estiramiento para el amoniaco aparecen a un menor valor que el correspondiente para la molécula de amoniaco libre. Esto es debido a dos cosas, en primer lugar se tiene el efecto de coordinación en que el enlace N-H se debilita y, por lo tanto, las frecuencias de estiramiento para el amoniaco disminuyen. Conforme más fuerte se hace el enlace M-N, más débil el enlace N-H. Por tanto, en condiciones controladas, las frecuencias de estiramiento para el amoniaco pueden utilizarse como una medida indirecta de la fuerza del enlace M-N. El otro efecto importante en dicho estudio es el efecto del contraión en que se observa que las vibraciones antes mencionadas son también susceptibles al contraión utilizado.

## IR de acetilacetatos:

Nakamoto, Udovich y Takemoto, en 1970, realizaron estudios sobre los acetilacetatos de Fe(III), Cr(III), Pd(II), Cu(II) y Ni(II) estudiando el efecto en las vibraciones metal-ligante por la sustitución de un metal M en particular, por un isótopo del mismo<sup>13</sup>. Mediante esta técnica, fue posible la asignación empírica de las vibraciones M-O que anteriormente se habían predicho mediante cálculos teóricos<sup>14</sup>. En particular, el cálculo teórico se efectuó para el *bis*-acetilacetato de cobre (II) en que se encontraron dos bandas cuyo desplazamiento hacia un menor número de onda o menor frecuencia de vibración aparecía cuando se sustituía <sup>63</sup>Cu por <sup>65</sup>Cu. Dichas bandas se localizan en 455 cm<sup>-1</sup> ( $\beta_{1u}$ ) y 290.5 cm<sup>-1</sup> ( $\beta_{2u}$ ). Previamente, en 1960, Nakamoto *et al* calcularon<sup>15</sup> las frecuencias vibracionales de acetilacetatos de metales trivalentes basándose en los resultados obtenidos por el tratamiento de coordenadas normales del complejo de Cu (II). Como conclusión de dicho trabajo, se observó que era prácticamente imposible asignar las bandas entre 1600-1400 cm<sup>-1</sup> en los quelatos metálicos de los compuestos de  $\beta$ -dicetonas debido a que, en primer lugar, los órdenes de enlace de C=O y C=C son bastante similares y ambos absorben en la misma región y, en segundo lugar, que sus posiciones relativas son sensibles a un cambio del ion metálico. Más aún, en un sistema como el anillo quelato formado, el acoplamiento entre varios modos de vibración es considerable y el concepto de frecuencia de grupos no se puede aplicar. Mediante los experimentos y cálculos realizados, se llegó a la conclusión de que, en la región de 1600 a 1400 cm<sup>-1</sup>, la banda de mayor frecuencia vibracional corresponde a un 75% de vibración de estiramiento C=C más un 25% de vibración de estiramiento C-O. La segunda banda de mayor frecuencia corresponde a ca. 75% de vibración de estiramiento C=O y a un 25% de vibración de estiramiento C=C. Con base en estudios más recientes se ha determinado el orden inverso para las bandas antes mencionadas<sup>16</sup> siendo la de mayor carácter C=O la banda de mayor frecuencia y la de mayor carácter C=C la de menor frecuencia. En los estudios efectuados para el infrarrojo lejano se determinaron experimentalmente los valores de las vibraciones M-O predichas por el estudio teórico realizado con el *bis*-acetilacetato de cobre (II). Los resultados obtenidos indican que se tienen bandas en 684, 612, 451 cm<sup>-1</sup> para  $\nu(\text{Cu-O})$  acopladas con otras vibraciones y una banda exclusiva de vibración  $\nu(\text{Cu-O})$  en 291 cm<sup>-1</sup>.

## IR de oxalatos:

De acuerdo con diversos estudios realizados por Fujita, Martell y Nakamoto<sup>17</sup> se ha llegado a diversos resultados que involucran a compuestos de distintos metales de transición con el ligante oxalato. De tal manera se pretende dar una relación entre las constantes de fuerza de estiramiento metal-oxígeno y las estabilidades y estructuras de los compuestos de coordinación de oxalato con iones metálicos. En diversos compuestos sintetizados con los siguientes iones metálicos, Al(III), Cr(III), Fe(III), Co(III), V(III), Cu(II), Zn(II), Pd(II) y Pt(II) con oxalato, se hicieron cálculos para determinar las constantes de fuerza de enlace y las frecuencias de vibración. Los cálculos se efectuaron

para el compuesto con Cr(III) aunque las mediciones en el infrarrojo se hicieron para la serie de los 10 compuestos antes mencionados. En el caso del compuesto sintetizado con Cr(III), el *tris*-oxalatocromato(III) de potasio trihidratado, se observa que, a diferencia de lo que ocurre con el ligante oxalato solo, en que los cuatro enlaces C-O son equivalentes, y con una distancia de 1.27 Å, en el caso del oxalato coordinado al Cr(III), la difracción de rayos X indica que los enlaces C-O aumentan (1.39 Å), mientras que los enlaces C=O disminuyen (1.17 Å). A partir de diversas gráficas realizadas para los distintos compuestos de oxalato con diversos metales<sup>14</sup> los autores llegan a la conclusión de que los espectros de todos los compuestos sintetizados con oxalato son esencialmente similares. Se observa en todos los casos que las frecuencias de las bandas de estiramiento de C=O no coordinado aumentan y que las frecuencias de estiramiento de las bandas de C-O coordinado disminuyen mientras que la frecuencia de la banda de estiramiento metal-oxígeno, M-O, aumenta (en particular esto ocurre con la banda de estiramiento localizada en 600 ~ 500 cm<sup>-1</sup>). La otra banda de vibración de estiramiento metal-oxígeno observada (~420 cm<sup>-1</sup>) no muestra esta correlación ya que se encuentra acoplada con las vibraciones del anillo. Cabe mencionar que las frecuencias de estiramiento de las vibraciones C=O y C-O son más sensibles en el caso de los compuestos 1:2 que en el caso de los compuestos 1:3. Las frecuencias de estiramiento M-O siguen el mismo orden, para distintos iones metálicos que las frecuencias de estiramiento para los compuestos con acetilacetato. De aquí que las frecuencias de estiramiento M-O sean más útiles para medir la fuerza del enlace de coordinación que las bandas C-O en los compuestos 1:3. Aunque existe otra vibración característica M-O (~480 cm<sup>-1</sup>), no se observa un incremento en la misma; al contrario, se observa un decremento. Esto puede deberse al hecho de que, conforme se fortalece la interacción metal-oxígeno, aumenta la transferencia de carga negativa del átomo de oxígeno al átomo metálico, de manera que se tiene un incremento en la constante de fuerza de repulsión F(M...C) y un decremento en la constante F(C...O).

#### IR de salicilaldehidatos:

De acuerdo con los estudios realizados por Percy y Thornton<sup>15</sup> en compuestos metálicos de salicilaldehidatos, se conocen algunos de los valores de las frecuencias de vibración en el infrarrojo. Los compuestos estudiados de salicilaldehidatos con fórmula general [M(salal)<sub>2</sub>] de los siguientes iones metálicos: M = Co(II), Ni(II) y Cu(II), tienen varias similitudes con los acetilacetatos de los mismos compuestos. La geometría de los compuestos es análoga a los compuestos con acetilacetato; en particular, el cobre presenta una geometría muy cercana a la cuadrada. Para el *bis*-salicilaldehidato de cobre(II), las frecuencias de vibración para las bandas de estiramiento son las siguientes:  $\nu(\text{M-O}) = 539, 552 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C=O}) = 1614 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{C-O}) = 1344 \text{ cm}^{-1}$ . Los valores de  $\nu(\text{M-O})$  que se obtuvieron para toda la serie de compuestos realizados por Percy y Thornton se encuentran aproximadamente 50 cm<sup>-1</sup> por debajo de los valores de las principales bandas  $\nu(\text{M-O})$  de

los acetilacetatos estructuralmente análogos. Dicha variación entre los compuestos de salicilaldehidato y los acetilacetatos es consistente con las constantes de estabilidad en solución acuosa que son menores por aproximadamente un 25% para los compuestos con salicilaldehidato que para los respectivos acetilacetatos.

#### IR de salicilatos:

No se ha encontrado mucha información sobre compuestos del tipo  $[M(\text{sal})_2]^{2-}$  con M un metal divalente. Sin embargo existen artículos en los cuales se intenta asignar la posición de las bandas de vibración M-O en compuestos ternarios. En particular, en un estudio realizado en compuestos ternarios de 1, 10-fenantrolina con Cu(II) y distintos donadores por oxígeno<sup>19</sup> se asignan las vibraciones M-O para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{sal})]$  en  $775 \text{ cm}^{-1}$  (acoplada con O-C=O), y en  $585, 440$  y  $405 \text{ cm}^{-1}$ . La gran mayoría de los compuestos que se han sintetizado con salicilato tiene la fórmula  $[\text{Cu}(\text{Hsal})_2]_n [\text{Cu}(\text{sal})]_m$  o son dímeros del tipo  $[\text{Cu}_2(\text{Hsal})_4]^{2-}$ <sup>20, 21</sup>.

#### IR de malonatos:

No obstante que se han hecho estudios de asignación completos con malonamidas<sup>22</sup>, no se ha encontrado ningún estudio en la región del infrarrojo lejano que se refiera a compuestos del tipo  $[\text{Cu}(\text{mal})_2]^{2-}$ . La única información disponible es un estudio de compuestos de distintos iones metálicos divalentes y trivalentes realizada por Farago y Amirhaeri en 1984 con malonato<sup>23</sup> y asignaciones para las vibraciones en la región de estiramiento del carboxilato. La información proporcionada para compuestos con malonato y los siguientes iones metálicos: Al(III), Co(III), Fe(III), Cr(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II), indica que, para el ácido malónico, la vibración de estiramiento  $\nu(\text{C}-\text{O})$  se encuentra cerca de los  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ; alrededor de  $1400$  y  $1250 \text{ cm}^{-1}$  se tienen las vibraciones asociadas al estiramiento C-O y/o deformaciones del OH, y alrededor de  $900-950 \text{ cm}^{-1}$  se tienen vibraciones asociadas a deformaciones fuera del plano del OH. En el ion carboxilato, la absorción del carbonilo en el ácido es reemplazada por la vibración antisimétrica,  $\nu_s(\text{CO}_2)$ , y simétrica,  $\nu_s(\text{CO}_2)$ , del grupo  $\text{CO}_2$  que aparecen en las regiones de  $1610-1550 \text{ cm}^{-1}$  y  $1400-1300 \text{ cm}^{-1}$ . Para el compuesto  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , las bandas que aparecen en la región de estiramiento del  $\text{CO}_2$  son  $1610$  y  $1530 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ) y  $1405, 1365 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ). El estudio realizado también indica que un aumento en  $\nu_s(\text{CO}_2)$  y un decremento en  $\nu_s(\text{CO}_2)$  se refleja un aumento en la fuerza del enlace M-O.

### III.- Resultados y discusión:

#### III.1 Síntesis y caracterización.

A continuación se presentan, de manera general, las síntesis de los compuestos utilizados para el presente trabajo. Se prepararon los bis-quelatos de los donadores por nitrógeno, los bis-quelatos de los donadores por oxígeno y los compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{O-O})]$  con todos los donadores por nitrógeno y todos los donadores por oxígeno.

Por cuestiones de simplicidad, se omiten las moléculas de agua (ya sean de coordinación o de cristalización) en las fórmulas generales de cada compuesto, salvo en aquellos casos en que se obtuvieron los datos exactos por análisis elemental o por determinación de la estructura cristalina utilizando difracción de rayos X.

#### Preparación:

Se prepararon series de compuestos de fórmula general:

- (1)  $[\text{Cu}(\text{N-N})_2](\text{NO}_3)_2$
- (2)  $[\text{Cu}(\text{O-O})_2]$
- (3)  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{O-O})_2]$
- (4)  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{O-O})]\text{NO}_3$
- (5)  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{O-O})]$

Los compuestos de fórmula general (1) representan a los compuestos 1:2 de Cu(II) con fenantrolinas y bipyridinas. Los compuestos de fórmula general (2) representan al *bis*-acetilacetato y *bis*-salicilaldehidato de cobre (II). Los compuestos de fórmula general (3) representan a los compuestos 1:2 de Cu(II) con oxalato, malonato y salicilato.

Para los compuestos ternarios, los donadores por nitrógeno (N-N) fueron los mismos en todos los casos y más abajo se indica la nomenclatura mediante la cual serán referidos a lo largo de este trabajo. Los donadores por oxígeno utilizados fueron, para los compuestos de fórmula general (4): acetilacetato (acac<sup>-</sup>) y salicilaldehidato (salal<sup>-</sup>). Para los compuestos de fórmula general (5) los donadores por oxígeno utilizados fueron oxalato (ox<sup>2-</sup>), malonato (mal<sup>2-</sup>) y salicilato (sal<sup>2-</sup>). A continuación se muestra una lista de los distintos donadores por nitrógeno utilizados así como las estructuras de los ligantes:

Nombre	Abreviatura	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
<i>N,N,N',N'</i> -tetrametil-etilendiamina	temen	H	H	H	H	H	H
1,10-fenantrolina	fen	H	H	H	H	H	H
4,7-dimetil-1,10-fenantrolina	4,7dimfen	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
5,6-dimetil-1,10-fenantrolina	5,6dimfen	H	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina	1,4,7,8tetfen	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
4,7-difenil-1,10-fenantrolina	4,7difefen	H	Ph	H	H	Ph	H
3-nitro-1,10-fenantrolina	3NO <sub>2</sub> fen	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H
5-metil-1,10-fenantrolina	5mfen	H	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H
5-fenil-1,10-fenantrolina	5fen	H	H	Ph	H	H	H
2,2'-bipiridina	bipi	H	H				
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina	4,4'dimbipi	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				

Tabla 3.1.1. Sustituyentes presentes en los donadores por nitrógeno de tipo dímina utilizados.



Figura 3.1.1. Donadores por nitrógeno: (a) 1, 10-fenantrolinas, (b) 2,2'-bipiridinas, (c) *N,N,N',N'*-tetrametil-etilendiamina.

### III.1.1 Bis-quelatos de los donadores por nitrógeno:

#### (a) Compuestos de la forma $[Cu(N-N)_2](NO_3)_2$ :

A un equivalente de  $Cu(NO_3)_2$  disuelto en agua se agregaron 2 equivalentes de la fenantrolina o biperidina utilizada. En algunos casos el producto precipitó y el polvo obtenido se filtró y se lavó con agua. En los casos en que no se obtuvo un producto precipitado, la solución se dejó en reposo hasta la aparición de cristales muy finos que se filtraron y se lavaron con agua. La fórmula general de estos compuestos es  $[Cu(N-N)_2](NO_3)_2$  donde (N-N) es el donador por nitrógeno.

Todos los bis-quelatos de los donadores por nitrógeno aromáticos, presentan la banda característica de nitrato en  $1384\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración  $\nu_1(\text{N-O})$ , confirmando la presencia de nitrato en los compuestos. De igual manera, en todos los compuestos en que (N-N) es una fenantrolina, se observan bandas intensas en la región de  $1500$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$  así como en  $720\text{ cm}^{-1}$  propias de fenantrolina coordinada<sup>24,25</sup>. Para los compuestos en que (N-N) es una biperidina se observan bandas intensas en la región de  $1400$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  y en  $725\text{ cm}^{-1}$  propias de biperidina coordinada<sup>24,25</sup>. Un análisis más detallado de las señales adicionales obtenidas debidas a la presencia de los sustituyentes en los donadores por nitrógeno se hará más adelante. A continuación se presentan las estructuras generales de los bis-quelatos de los donadores por nitrógeno utilizados.

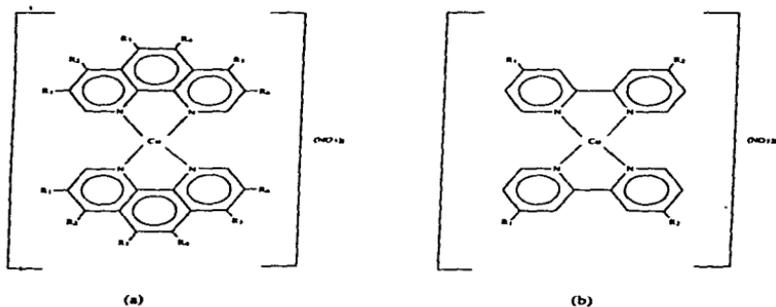


Figura 3.1.2. Estructura general de los bis-quelatos de los donadores por nitrógeno. La figura (a) muestra a los compuestos en que (N-N) es una fenantrolina y la figura (b) muestra los compuestos en que (N-N) es una biperidina. (En el caso de las fenantrolinas asimétricas en (a), no se sabe si el compuesto obtenido es el *cis* o el *trans*).

(b) Síntesis de  $[\text{Cu}(\text{tmen})-\mu(\text{OH})_2-\text{Cu}(\text{tmen})](\text{NO}_3)_2$ :

El bis-quelato de cobre con tetrametiletiendiamina no pudo obtenerse debido a factores estéricos<sup>26</sup>. El compuesto sintetizado fue el dímero con puentes hidroxilo que se preparó agregando a un equivalente de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  disuelto en metanol un exceso de tmen. La solución obtenida se evaporó en el rotavapor hasta sequedad y el compuesto obtenido se lavó con etanol y se secó al vacío.

El espectro en el infrarrojo mediano coincide con el reportado en la literatura<sup>26</sup> en que se asigna una banda muy intensa y definida que aparece en  $3530 \text{ cm}^{-1}$  a la frecuencia de estiramiento del puente hidroxilo para el compuesto con perclorato. Dicha banda aparece en  $3407 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto sintetizado con nitrato, utilizado en el presente trabajo. Se tienen también una serie de bandas en la región de  $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las frecuencias de estiramiento C-H de los metilos y metileno presentes. En  $1384 \text{ cm}^{-1}$  aparece la banda característica de nitrato debida a la vibración  $\nu_2(\text{N-O})$ . A continuación se muestra la estructura del compuesto sintetizado y una tabla con los resultados de los análisis elementales de algunos de los compuestos sintetizados:

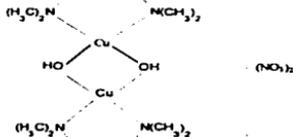


Figura 3.1.3.  $[\text{Cu}(\text{tmen})-\mu(\text{OH})_2-\text{Cu}(\text{tmen})](\text{NO}_3)_2$

Compuesto	experimental			teórico		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
$[\text{Cu}(\text{tmen})-\mu(\text{OH})_2-\text{Cu}(\text{tmen})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26.00	6.40	15.18	26.13	6.58	15.24
$[\text{Cu}(\text{fen})_2](\text{NO}_3)_2$	53.45	3.12	15.55	52.61	2.94	15.34

Tabla 3.1.2. Análisis elementales de algunos de los bis-quelatos de los donadores por nitrógeno

### III.1.2 Bis-quelatos de los donadores por oxígeno:

Las síntesis de los bis-quelatos de los donadores por oxígeno se pueden dividir en dos: (a) aquellas especies en que el donador por oxígeno (O-O) se enlazarán al cobre como un ligante cargado negativamente, de la forma (O-O)<sup>-</sup>, en cuyo caso el bis-quelato del donador por oxígeno formado es neutro y de fórmula general [Cu(O-O)<sub>2</sub>] y (b) aquellas en que el donador por oxígeno (O-O) se enlazarán al cobre como un anión de la forma (O-O)<sup>2-</sup> en cuyo caso, para todas las síntesis de este tipo, se utilizó como contraión de la especie compleja aniónica formada al ion potasio, de manera que la fórmula general de los compuestos sintetizados es K<sub>2</sub>[Cu(O-O)<sub>2</sub>]. Los donadores por oxígeno que caen dentro de (a) son acetilacetato y salicilaldehidato mientras que en (b) son oxalato, malonato y salicilato.

#### (a) Síntesis de los bis-quelatos de donadores por oxígeno de la forma [Cu(O-O)<sub>2</sub>]:

A un equivalente de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se agregaron 2 equivalentes del donador por oxígeno. La solución obtenida se neutralizó con NH<sub>3</sub> acuoso hasta la formación de una precipitado que corresponde al compuesto neutro [Cu(O-O)<sub>2</sub>]. El precipitado obtenido se filtró, se lavó con agua y se secó al vacío.

Para el compuesto en que (O-O) es acetilacetato, de fórmula [Cu(acac)<sub>2</sub>], el espectro en el infrarrojo mediano presentó las mismas bandas que las reportadas en la literatura<sup>13, 15</sup> para ese compuesto.

Para el compuesto en que (O-O) es salicilaldehidato, de fórmula [Cu(salal)<sub>2</sub>], el espectro en el infrarrojo mediano presentó las bandas reportadas en la literatura para ese compuesto<sup>18, 27</sup>. A continuación se presentan las estructuras de los compuestos de fórmula general [Cu(O-O)<sub>2</sub>].

Dado que ambos compuestos han sido extensamente estudiados, la identificación de los compuestos se hizo únicamente comparando sus espectros en el mediano y en el lejano con los reportados en la literatura.



Figura 3.1.4. Bis-quelatos de los donadores por oxígeno de la forma [Cu(O-O)<sub>2</sub>]: (a) [Cu(acac)<sub>2</sub>] y (b): [Cu(salal)<sub>2</sub>]:

(b) Síntesis de los bis-quelatos de donadores por oxígeno de la forma  $K_2[Cu(O-O)_2]$ :

La síntesis de los tres compuestos con fórmula  $K_2[Cu(O-O)_2]$  no se puede tratar de manera general ya que cada uno de estos compuestos fue sintetizado por técnicas distintas. En un principio se intentó seguir una técnica general de síntesis, pero los compuestos obtenidos no correspondían a los que se deseaba obtener. En la mayoría de los casos, al seguir una síntesis general para todos, en que se intentó obtener el compuesto a partir de la reacción de un equivalente de  $Cu(II)$  con 2 equivalentes del donador por oxígeno, se obtuvo siempre el compuesto neutro 1:1 de fórmula  $[Cu(O-O)]$  o  $[Cu(O-O)]_2$ . A continuación se describe cómo se obtuvieron los bis-quelatos con oxalato, malonato y salicilato.

(b.1) *Bis-oxalatocuprato(II)* de potasio:

A un equivalente de  $Cu(NO_3)_2$  se agregaron dos equivalentes de oxalato de potasio ( $K_2ox$ ). La solución obtenida se concentró con calor y se dejó reposando. Al cabo del tiempo se obtuvo una mezcla de productos, un polvo insoluble y cristales que aparecieron tiempo después. Ambos se filtraron y se redisolvieron los cristales en agua para separarlos del producto insoluble. La solución obtenida de redisolver los cristales se dejó en reposo hasta la formación, nuevamente, de cristales que se filtraron y se secaron al vacío.

El espectro en el infrarrojo mediano del compuesto con oxalato, de fórmula  $K_2[Cu(ox)_2]$  presentó las mismas bandas que las reportadas en la literatura para dicho compuesto<sup>1)</sup>. La identificación se hizo exclusivamente con los espectros en el infrarrojo mediano y en el lejano por las mismas razones que para los compuestos con acetilacetonato y salicilaldehidato.

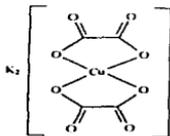


Figura 3.1.5. Estructura del *bis-oxalatocuprato(II)* de potasio

(b.2) *Bis-malonatocuprato(II)* de potasio:

A un equivalente de  $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  disuelto en etanol se agregaron 2 equivalentes de ácido malónico ( $\text{H}_2\text{mal}$ ) disueltos en etanol. La solución se neutralizó con 4 equivalentes de  $\text{KOH}$  disueltos en etanol. El polvo precipitado, se filtró, se lavó con etanol y se secó al vacío.

El espectro en el infrarrojo mediano del compuesto con malonato, de fórmula  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$  presentó las mismas bandas que las reportadas en la literatura<sup>23</sup> y su conductividad en agua, de 200-210  $\mu\text{mhos}$ , corresponde a la de un electrolito 1:2 de acuerdo con lo reportado en la literatura<sup>28</sup>. A continuación se presenta la estructura del compuesto sintetizado.

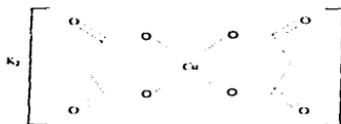


Figura 3.1.6. Estructura del *bis-malonatocuprato(II)* de potasio.

(b.3) *Bis-salicilatocuprato(II)* de potasio:

El *bis-salicilatocuprato(II)* de potasio no pudo obtenerse en solución acuosa dado que el  $\text{pK}_a$  fenólico es de aproximadamente 13.6. Por esta razón el compuesto se sintetizó en etanol como se describe a continuación. A un equivalente de  $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  disuelto en etanol se agregaron 2 equivalentes de ácido salicílico ( $\text{H}_2\text{sal}$ ) disueltos en etanol. A la solución obtenida se agregó un exceso de una solución etanólica saturada de  $\text{KOH}$  hasta la aparición de un precipitado que se filtró al vacío, se lavó repetidas veces con etanol y se secó al vacío.

No se encontró en la literatura información sobre el compuesto de fórmula  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{sal})_2]$ , sin embargo, los resultados obtenidos por análisis elemental son congruentes con la fórmula propuesta y se presentan más adelante en este trabajo. La conductividad del compuesto sintetizado en  $\text{MeOH}$  fue de 160  $\mu\text{mhos}$  que corresponde a un electrolito 1:2<sup>28</sup>.

A continuación se presenta la estructura del compuesto sintetizado.

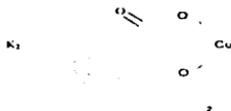


Figura 3.1.7. Estructura del *bis*-salicilatocuprato(II) de potasio.

### Compuestos de la forma $[Cu(N-N)(O-O)]NO_3$ :

#### III.1.3 Compuestos mixtos de acetilacetato:

Los compuestos de acetilacetato se sintetizaron, de manera general, como se indica a continuación. Para cada compuesto se tomó un equivalente de  $Cu(NO_3)_2$  y se le agregó un equivalente de *aca*II disuelto en agua. La solución se neutralizó con  $NH_3$  acuoso hasta la aparición de un precipitado azul al que se agregó un equivalente del donador por nitrógeno aromático disuelto en etanol. La solución obtenida se dejó reposando hasta que se formaron cristales que se filtraron y secaron al vacío. Mediante la técnica antes descrita fue imposible aislar los compuestos en que (N-N) es  $SNO_2$ , *fen*,  $5\phi$ fen y *tmen*. Los compuestos mixtos de las fenantrolinas asimétricas mencionadas se obtuvieron evaporando hasta sequedad en el rotavapor hasta la formación de un aceite que precipitó al agregar etanol. Todos los compuestos presentaron la banda intensa de nitrato en  $1384\text{ cm}^{-1}$  así como dos bandas de intensidad similar en  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las frecuencias de vibración  $\nu(C=O)$  y  $\nu(C=C)$  de acetilacetato coordinado<sup>16, 29</sup>. En todos los compuestos se observan las bandas de fenantrolina y biperidina coordinada<sup>24, 25</sup> en la región de  $1400$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$  así como en  $720\text{ cm}^{-1}$ . El compuesto con *tmen* se obtuvo agregando a un equivalente de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  disuelto en etanol un equivalente de *aca*II disuelto en agua. A la solución formada se agregó un equivalente de *tmen* y se neutralizó con una solución etanólica de  $KOH$ . Se filtró el  $KNO_3$  formado y el filtrado se llevó a sequedad en el rotavapor. El sólido se disolvió en agua para separarlo de cualquier producto insoluble, se filtró, y el filtrado se secó en el rotavapor y se recristalizó de etanol. El espectro en el infrarrojo mediano del sólido obtenido coincide con el reportado en la literatura para ese compuesto<sup>29, 10</sup>, presentando una serie de bandas en la región de  $2800$ - $3000\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las frecuencias de estiramiento  $\nu(C-H)$  de los metilos y metilenos presentes, una serie de bandas en la región de  $900$  a  $1070$  que corresponden a vibraciones  $\nu(C-C)$  y  $\nu(C-N)$  de la etilendiamina sustituida<sup>31</sup> así como dos bandas de intensidad similar en  $1590$  y

1532  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las frecuencias de vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de acetilacetonato coordinado<sup>16, 29</sup>. En 1384  $\text{cm}^{-1}$  aparece la banda característica de nitrato debida a la vibración  $\nu_1(\text{N}-\text{O})$ . La fórmula general de los compuestos mixtos de acetilacetonato es  $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{acac})]\text{NO}_3$ , donde (N-N) es el donador por nitrógeno.

A continuación se presentan las estructuras de los compuestos mixtos de fórmula general  $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{acac})]\text{NO}_3$ .

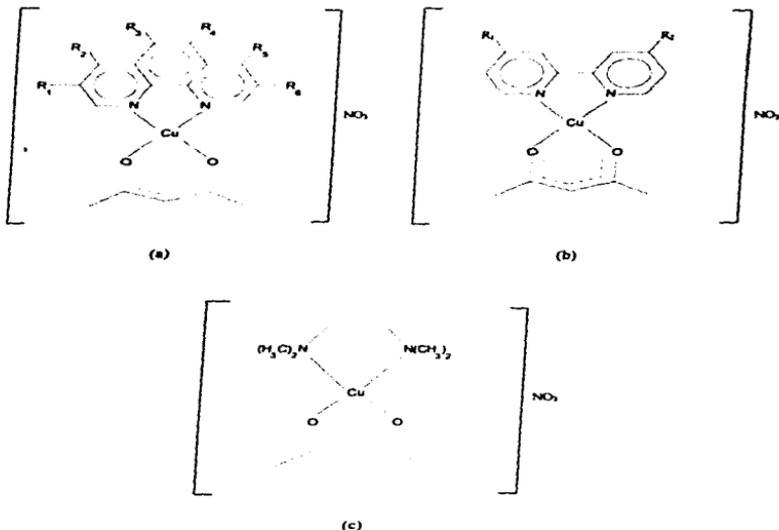


Figura 3.1.8. Estructuras generales de los compuestos mixtos de fórmula  $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{acac})]\text{NO}_3$ . (a) Compuestos en que (N-N) es una fenantrolina, (b) compuestos en que (N-N) es una bipyridina y (c) el donador por nitrógeno es tren.

### III.1.4 Compuestos mixtos de salicilaldehido:

A un equivalente de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  se agregó un equivalente de salicilaldehido (salalH). La solución se neutralizó con  $\text{NH}_3$  acuoso hasta la formación de un precipitado. A esta mezcla se agregó un equivalente de la fenantrolina o biperidina correspondiente disuelta en etanol. El precipitado se redisolvió y la solución resultante se dejó en reposo hasta la formación de cristales que se filtraron y secaron al vacío o, en algunos casos, hasta la formación de un precipitado que se filtró al vacío, se lavó con agua y se secó al vacío. Mediante la técnica antes descrita fue imposible aislar los compuestos en que (N-N) es  $5\text{NO}_2\text{fen}$ ,  $5\phi\text{fen}$  y tmen. Los compuestos mixtos con las fenantrolinas asimétricas mencionadas se obtuvieron de manera análoga a los compuestos con acetilacetato antes descritos. Todos los compuestos presentaron la banda intensa de nitrato en  $1384\text{ cm}^{-1}$  así como una banda muy intensa en la región de  $1610$  a  $1620\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y otra banda de intensidad mediana en la región de  $1310$  a  $1340\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}-\text{O})$  para salicilaldehido coordinado<sup>18, 27</sup>. En todos los compuestos se observan las bandas de fenantrolina y biperidina coordinada<sup>24, 25</sup> en la región de  $1400$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$  así como en  $720\text{ cm}^{-1}$ . El compuesto con tmen se obtuvo agregando a un equivalente de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  disuelto en etanol un equivalente de salalH y a la solución formada se agregó un equivalente de tmen. La solución se neutralizó con una solución etanólica de KOH y se filtró obteniéndose un sólido blanco cristalino ( $\text{KNO}_3$ ) y uno azul intenso. El filtrado se evaporó en el rotavapor hasta sequedad y se obtuvo un aceite que precipitó al raspar con una espátula. El precipitado obtenido se lavó repetidas veces con éter etílico para remover el exceso de salicilaldehido y de  $[\text{Cu}(\text{salal})_2]$ . El espectro en el infrarrojo mediano presentó una serie de bandas en la región de  $2800$ - $3000\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las frecuencias de estiramiento  $\nu(\text{C}-\text{H})$  de los metilos y metilenos presentes, una serie de bandas en la región de  $900$  a  $1070\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones  $\nu(\text{C}-\text{C})$  y  $\nu(\text{C}-\text{N})$  de la etilendiamina sustituida<sup>11</sup> así como una banda muy intensa en  $1620\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del salicilaldehido coordinado<sup>18, 27</sup>. En  $1384\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda característica de nitrato debida a la vibración  $\nu_s(\text{N}-\text{O})$ . Los compuestos mixtos de salicilaldehido tienen fórmula general  $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{salal})]\text{NO}_3$ , donde (N-N) es un donador por nitrógeno.

A continuación se presenta la estructura general de los compuestos mixtos de fórmula general  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{sala})]\text{NO}_3$ .

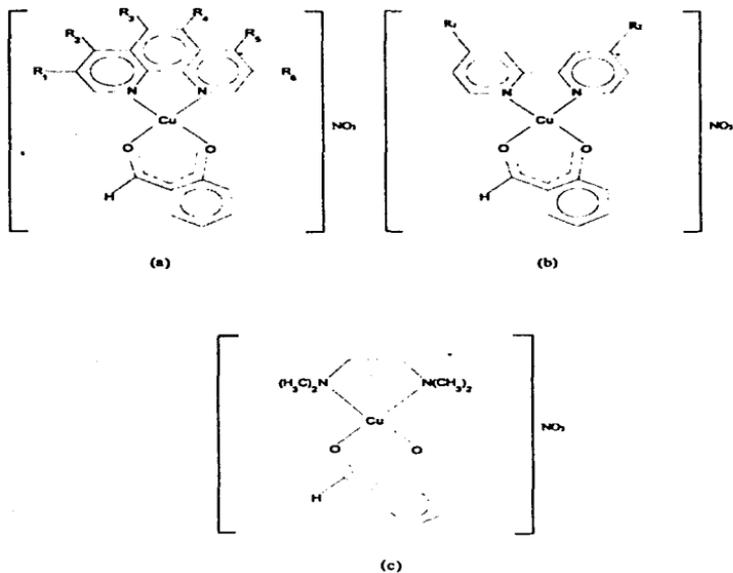


Figura 3.1.9. Estructuras de los compuestos de fórmula general  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{sala})]\text{NO}_3$ :  
 (a) Compuestos en que (N-N) es una fenantrolina. (b) Compuestos en que (N-N) es una biperidina. (c)  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{sala})]\text{NO}_3$ .

## Compuestos de la forma $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{O}-\text{O})]$ :

### III.1.5 Compuestos mixtos de oxalato:

Los compuestos mixtos de oxalato se intentaron obtener mezclando un equivalente de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  con un equivalente del donador por nitrógeno utilizado disuelto en etanol. A la solución anterior se agregó un equivalente de  $\text{K}_2\text{ox}$  disuelto en agua. El precipitado formado se filtró, se lavó con agua y se secó al vacío. La síntesis descrita anteriormente dio, en algunos casos, los compuestos deseados. Sin embargo, para ciertos donadores por nitrógeno, los espectros obtenidos en el infrarrojo mediano presentaban una banda muy intensa en  $1384 \text{ cm}^{-1}$ , banda que corresponde a la vibración  $\nu(\text{N}-\text{O})$  en el ion nitrato. Dado que se han reportado diversos compuestos en que el oxalato puede formar un puente entre dos iones metálicos<sup>12</sup> y dado que los espectros de infrarrojo no debían presentar la banda de nitrato, entonces se obtuvieron todos los compuestos mediante una técnica distinta en la que se buscó eliminar de la mezcla de reacción a cualquier especie aniónica que pudiera servir de contraión a un ion complejo en que se presentarían puentes de oxalato entre átomos de cobre, *i.e.*,  $[(\text{N}-\text{N})\text{Cu}(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{N}-\text{N})]^{2+}$ . De manera que se pudiera eliminar la presencia de nitrato de la mezcla de reacción, se obtuvo el compuesto de cobre y oxalato  $[\text{Cu}(\text{ox})]_n$ . Dicho compuesto se encuentra en forma polimérica como ha sido descrito por Dubicki y sus colaboradores<sup>13, 14</sup>. Para la síntesis de los compuestos mixtos de oxalato se suspendió un equivalente de  $[\text{Cu}(\text{ox})]_n$  en agua. A esta mezcla se agregó un equivalente del donador por nitrógeno empleado. El precipitado suspendido se disolvió hasta formar una solución que se dejó en reposo hasta la formación de cristales que se filtraron y se secaron al vacío o hasta la aparición de un precipitado que se filtró al vacío, se lavó con agua y se secó al vacío. Ninguno de los espectros de infrarrojo de los compuestos obtenidos de acuerdo con la síntesis anterior presenta la banda de nitrato en  $1384 \text{ cm}^{-1}$ . Existen en la literatura las asignaciones de ciertas bandas para algunos de los compuestos mixtos de  $\text{Cu}(\text{II})$  con oxalato y un donador por nitrógeno (N-N). En todos los compuestos en que (N-N) es un donador por nitrógeno de tipo diimina, se observan las bandas de fenantrolina y bipirdina coordinada<sup>24, 25</sup> en la región de  $1400$  a  $1650 \text{ cm}^{-1}$  así como en  $720 \text{ cm}^{-1}$ . Para el compuesto con tmen el espectro en el mediano presenta una serie de bandas en la región de  $2800$ - $3000 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las frecuencias de estiramiento  $\nu(\text{C}-\text{H})$  de los metilos y metilenos presentes y una serie de bandas en la región de  $900$  a  $1070 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones  $\nu(\text{C}-\text{C})$  y  $\nu(\text{C}-\text{N})$  de la etilendiamina sustituida<sup>11</sup>, en la región de  $1590$  a  $1680 \text{ cm}^{-1}$  aparecen una o dos bandas muy intensas que corresponden a las frecuencias de vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del carbonilo en el oxalato coordinado<sup>5, 35</sup>.

A continuación se presentan las estructuras de los compuestos mixtos de fórmula general  $[Cu(N-N)(ox)]$ .

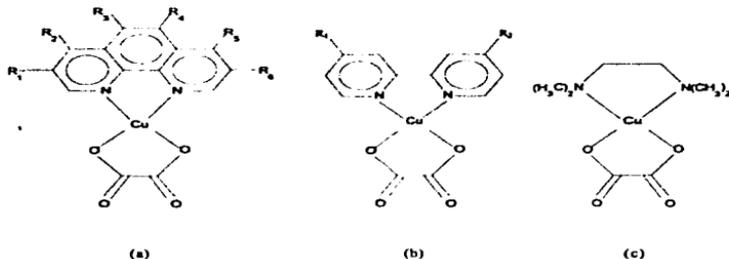


Figura 3.1.10. Estructuras de los compuestos de fórmula general  $[Cu(N-N)(ox)]$ :  
 (a) Compuestos en que (N-N) es una fenantrolina. (b) Compuestos en que (N-N) es una biperidina. (c)  $[Cu(tmen)(ox)]$

Dado que se tenían los compuestos de oxalato obtenidos de acuerdo con las dos síntesis descritas anteriormente, y que los espectros de infrarrojo de algunos de los compuestos preparados de acuerdo con la primera síntesis indicaban la presencia de nitrato, se hicieron pruebas de conductividad y se obtuvieron los análisis elementales de algunos de ellos. Los resultados obtenidos concuerdan con el hecho de que se presenten oxalatos puente en los compuestos de la primera síntesis y, a su vez, con la ausencia de dichos oxalatos puente en los compuestos obtenidos en la segunda síntesis. A continuación se presentan los resultados de los análisis elementales de dos compuestos, uno con puente de oxalato y otro sin, así como los resultados obtenidos en las pruebas de conductividad y sus correspondientes espectros de infrarrojo de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ :

Compuesto	experimental			teórico		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
$[Cu(4,4'dmbipi)-\mu(ox)-Cu(4,4'dmbipi)(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]$	42.08	3.76	11.11	41.99	3.76	11.30
$[Cu(4,4'dmbipi)(ox)]$	49.32	3.45	8.02	50.07	3.57	8.34

Tabla 3.1.3. Análisis elemental de algunos de los compuestos obtenidos con oxalato.

Las conductividades en agua para los compuestos mencionados fueron de 200 y 14  $\mu\text{mhos}$  respectivamente, que corresponden a un electrolito 1:2 y a una especie neutra<sup>28</sup>, respectivamente.

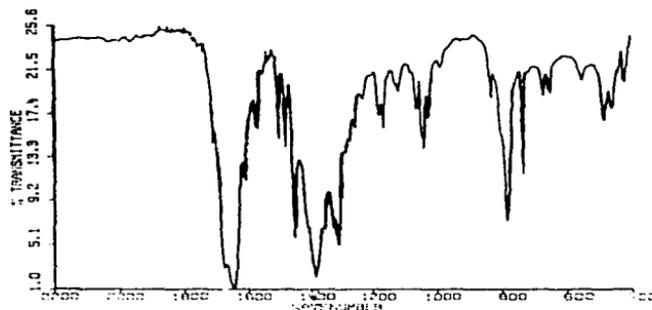


Figura 3.1.11. Espectro en el ir mediano del compuesto  $[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipi})-\mu(\text{ox})-\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipi})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

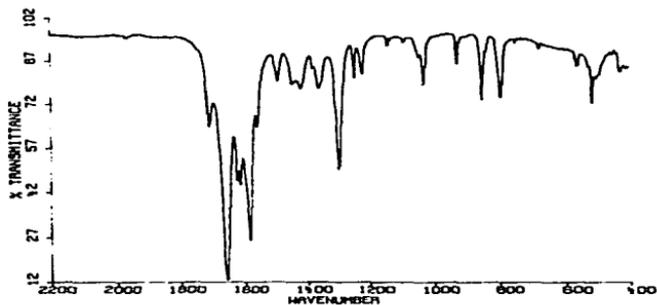


Figura 3.1.12. Espectro en el ir mediano del compuesto  $[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipi})](\text{ox})$ .

### III.1.6 Compuestos mixtos de salicilato:

Los compuestos mixtos de salicilato se obtuvieron agregando a un equivalente de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  un equivalente de la fenantrolina o biperidina utilizada disuelta en etanol. A la solución resultante se agregó un equivalente de ácido salicílico ( $\text{H}_2\text{sal}$ ) disuelto en etanol. La solución se neutralizó con  $\text{NH}_3$  acuoso hasta la formación de un precipitado que se filtró (en algunos casos con cierta dificultad), se lavó repetidas veces con agua, y se secó al vacío. Mediante la técnica antes descrita fue imposible aislar el compuesto con tmen, que se obtuvo partiendo de un equivalente de  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{sal})_2]$  disuelto en agua, al que se agregó un equivalente de tmen. El precipitado obtenido se filtró y se secó al vacío.

Los espectros en el mediano presentan una forma característica para todos los compuestos mixtos con salicilato sintetizados. En particular, se han asignado ciertas bandas<sup>19</sup> para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{sal})]$  que coinciden con las obtenidas para el compuesto de esa fórmula sintetizado. En todos los compuestos en que (N-N) es un donador por nitrógeno de tipo diimina, se observan las bandas de fenantrolina y biperidina coordinada<sup>24,25</sup> en la región de 1400 a 1650  $\text{cm}^{-1}$  así como en 720  $\text{cm}^{-1}$ . Para el compuesto con tmen el espectro en el mediano presenta una serie de bandas en la región de 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las frecuencias de estiramiento  $\nu(\text{C-H})$  de los metilos y metilenos presentes y una serie de bandas en la región de 900 a 1070  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones  $\nu(\text{C-C})$  y  $\nu(\text{C-N})$  de la etilendiamina sustituida<sup>11</sup>, en la región de 1570 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  aparecen dos bandas muy intensas que corresponden a las frecuencias de vibración  $\nu(\text{C=O})$  y  $\nu(\text{C=C})$ <sup>19</sup> del carbonilo en el salicilato y de carbono insaturado. En todos los espectros de los compuestos mixtos aparece una banda muy intensa, dobleteada en ~1450 a 1465  $\text{cm}^{-1}$  que aparece como una banda sencilla en 1469 para el *bis*-salicilatocuprato (II) de potasio. Los compuestos mixtos de salicilato tienen fórmula general  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{sal})]$ .

A continuación se presentan las estructuras de los compuestos de fórmula general [Cu(N-N)(sal)].

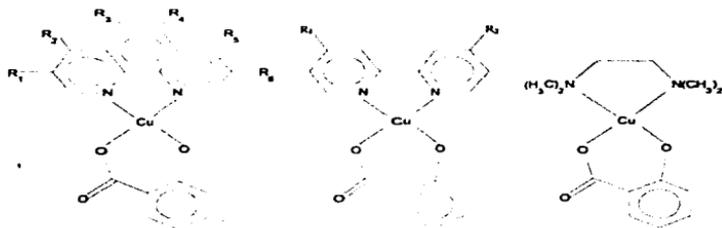


Figura 3.1.13. Estructuras de los compuestos de fórmula general [Cu(N-N)(sal)]:  
 (a) Compuestos en que (N-N) es una fenantrolina. (b) Compuestos en que (N-N) es una bipyridina. (c) [Cu(tmen)(sal)].

### III.1.7 Compuestos mixtos de malonato:

Los compuestos mixtos de malonato se obtuvieron agregando a un equivalente de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  un equivalente de la fenantrolina o bipyridina correspondiente disuelta en metanol. A la solución resultante se agregó un equivalente de ácido malónico ( $\text{H}_2\text{mal}$ ) disuelto en agua. La solución se neutralizó con  $\text{NH}_3$  acuoso y se dejó reposando hasta la formación de cristales que se filtraron y se secaron al vacío o hasta la formación de un precipitado que se filtró y se secó al vacío. El compuesto con tmen se obtuvo partiendo de un equivalente del compuesto (1:1) de cobre y malonato [Cu(mal)] disuelto en agua y agregando un equivalente de tmen. La solución se dejó en reposo hasta la formación de cristales que se filtraron y se secaron al vacío. Para aquellos compuestos mixtos que cristalizaron se determinaron las estructuras cristalinas que más adelante se presentan. En todos los compuestos en que (N-N) es un donador por nitrógeno de tipo diimina, se observan las bandas de fenantrolina y bipyridina coordinada<sup>24, 25</sup> en la región de 1400 a 1650  $\text{cm}^{-1}$  así como en 720  $\text{cm}^{-1}$ . Para el compuesto con tmen el espectro en el mediano presenta una serie de bandas en la región de 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las frecuencias de estiramiento  $\nu(\text{C-H})$  de los metilos y metilenos presentes y una serie de

bandas en la región de 900 a 1070  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones  $\nu(\text{C}-\text{C})$  y  $\nu(\text{C}-\text{N})$  de la etilendiamina sustituida<sup>21</sup>. Para todos los compuestos se observan una o dos bandas muy intensas en la región de 1580 a 1640  $\text{cm}^{-1}$  y otra banda de intensidad mediana en la región de 1400 a 1440  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las frecuencias de vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y  $\nu(\text{C}-\text{O})$  respectivamente para malonato coordinado<sup>23</sup>. El espectro en el infrarrojo mediano del compuesto  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{mal})]$  ha sido previamente estudiado<sup>19</sup>, y las bandas reportadas coinciden con las del compuesto obtenido. La fórmula general de los compuestos mixtos de malonato es  $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{mal})]$ . El resto de los espectros en el infrarrojo mediano son de la misma forma que el antes mencionado. Los compuestos mixtos de malonato tienen fórmula general  $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{mal})]$ .

A continuación se presentan las estructuras de los compuestos de fórmula general  $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{mal})]$ .

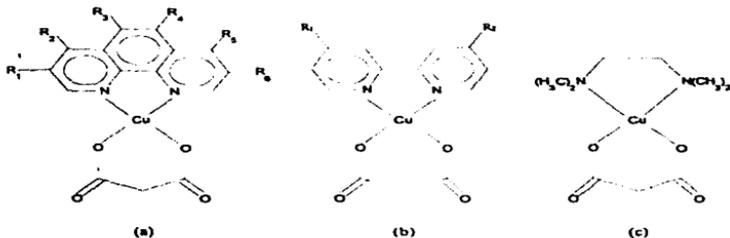


Figura 3.1.14. Estructuras de los compuestos de fórmula general  $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{mal})]$ :  
 (a) Compuestos en que (N-N) es una fenantrolina. (b) Compuestos en que (N-N) es una bipyridina. (c)  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{mal})]$ .

### Estructuras cristalinas de compuestos mixtos de malonato:

Los cristales obtenidos para ciertos compuestos, de buen tamaño y aspecto, se enviaron a difracción de rayos X obteniéndose las estructuras cristalinas de los siguientes:  $[\text{Cu}(\text{5,6dmfen})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{5NO}_2\text{fen})(\text{mal})\text{H}_2\text{O}]2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{4,4'dmbipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]$ . De los compuestos mixtos sintetizados también se obtuvieron cristales del compuesto de 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, sin embargo la estructura cristalina de dicho compuesto aún no ha sido resuelta. A continuación se muestra una tabla con los valores de las distancias Cu-O y Cu-N para los compuestos antes mencionados. La información restante que atañe a estos compuestos se muestra en el apéndice I de este trabajo. Más adelante se muestran las estructuras cristalinas de estos compuestos.

Compuesto	d(Cu-O1)	d(Cu-O2)	d(Cu-N1)	d(Cu-N2)
$[\text{Cu}(\text{5,6dmfen})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	1.915(1)	1.934(1)	2.009(1)	2.274(2)
$[\text{Cu}(\text{5NO}_2\text{fen})(\text{mal})\text{H}_2\text{O}]2\text{H}_2\text{O}$	1.908(6)	1.909(6)	2.011(6)	2.020(7)
$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	1.937(1)	1.924(1)	2.001(1)	1.998(1)
$[\text{Cu}(\text{4,4'dmbipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]$	1.933(6)	1.933(6)	2.003(6)	2.003(6)

Tabla 3.1.4. Distancias de enlace (en Å) Cu-O y Cu-N en compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{mal})]$  con (N-N) una fenantrolina o una biperidina.

Como puede observarse a partir de los datos obtenidos para las distancias de enlace en los distintos compuestos que se presentan, no existen diferencias significativas en las distancias Cu-O ni en las distancias Cu-N en los compuestos sintetizados, si se considera el error en la tercera cifra decimal.



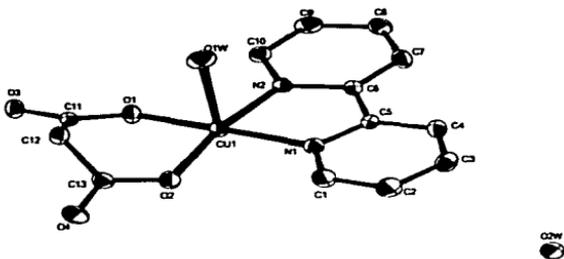


Figura 3.1.17. Estructura del compuesto  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  obtenida por difracción de rayos X

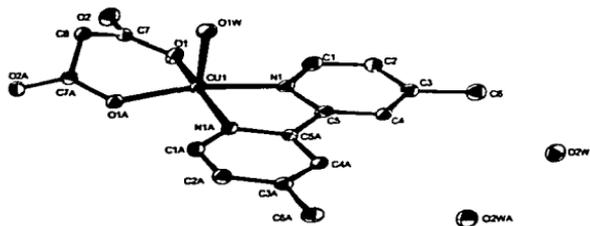


Figura 3.1.18. Estructura del compuesto  $[\text{Cu}(4,4'\text{dmbipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  obtenida por difracción de rayos X.

## III.2 Estudio de la variación de la banda Cu-O en el infrarrojo lejano:

### III.2.1 Compuestos mixtos de acetilacetato:

La asignación teórica para las bandas presentes en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  fue hecha por Nakamoto y Martell en la década de los 60's utilizando un análisis de coordenadas normales para el modelo 1:1 del compuesto  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]^{12}$ . Más Adelante, Mikami *et al.* asignaron teóricamente las bandas mediante un análisis por coordenadas normales de los modelos 1:2 y 1:3 de varios compuestos con acetilacetato<sup>12</sup>. Los estudios realizados posteriormente lograron aclarar algunas de las incongruencias que se presentaban en la asignación de determinadas bandas<sup>16</sup>, así como extender el estudio a compuestos mixtos con acetilacetato. Para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  se ha determinado que las principales bandas relacionadas con las vibraciones  $\nu(\text{CuO})$  aparecen en 615 y 455  $\text{cm}^{-1}$ . Relacionada con la vibración  $\nu(\text{CuO})$  se tiene la vibración  $\nu(\text{C}-\text{O})$  que aparece en 1582  $\text{cm}^{-1}$  y que disminuye conforme aumenta la frecuencia de vibración de la banda  $\nu(\text{CuO})$ .

El estudio hecho con distintos compuestos, muestra que aparecen nuevas bandas de vibración  $\nu(\text{CuO})$  en compuestos mixtos que contienen acetilacetato. En particular, es interesante notar que en el *bis*-acetilacetato de cobre con quinolina  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{quin})]$ , aparecen nuevas bandas relacionadas con las vibraciones Cu-O. La asignación presentada para estas bandas es la siguiente: 616 y 600  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a  $\nu(\text{CuO})$ ; 441 y 427  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a  $\nu(\text{CuO}) + \delta(\text{C}-\text{H})$  y las bandas en 283 y 264  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a  $\delta(\text{O}-\text{M}-\text{O})$ .

Las asignaciones presentadas en este trabajo<sup>16</sup> muestran, en primer lugar, que dada la presencia de un sustituyente adicional, donador por nitrógeno aromático en el  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{quin})]$ , las principales bandas de vibración Cu-O parecen desdoblarse en dos bandas y, en segundo lugar, que aquella banda en 291  $\text{cm}^{-1}$  indicada por Nakamoto<sup>12</sup> como la banda con mayor carácter de vibración  $\nu(\text{CuO})$  debido al desplazamiento obtenido al efectuar una sustitución isotópica en el  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , y que en el compuesto con quinolina aparece como dos bandas en 283 y 264  $\text{cm}^{-1}$ , se trata de una vibración de deformación hacia dentro del plano, del tipo  $\delta(\text{O}-\text{M}-\text{O})$ , que proporciona poca información acerca del aumento o decremento en la fuerza del enlace Cu-O. De manera que, para el presente trabajo, se buscaron todas aquellas bandas en el lejano que aparecerían en una región cercana a la posición en que aparecen las bandas Cu-O en el  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  y en el  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{quin})]$  que pudieran ser bandas que correspondieran a la vibración  $\nu(\text{CuO})$ . Para tener un parámetro cuantitativo que indicara la posibilidad de que las bandas estudiadas en estas regiones correspondieran a las bandas de vibración  $\nu(\text{CuO})$ , se hicieron gráficas de número de onda vs. el valor de pKa de la fenantrolina utilizada. Para los compuestos con biperidina no pudo darse este tratamiento debido a que solamente se cuenta con dos biperidinas como donadores por nitrógeno a diferencia de las 8 fenantrolinas utilizadas. A continuación se presenta una tabla en la que se muestran los valores obtenidos para las distintas bandas relacionadas con las vibraciones Cu-O. En primer lugar se indican los valores de las bandas para el  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , sintetizado para este trabajo.

Compuesto	Vibración (cm <sup>-1</sup> )			
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{CuO})$	$\nu(\text{CuO}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{O}-\text{Cu}-\text{O})$
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]	1578	612	454	266
[Cu(men)(acac)]NO <sub>2</sub>	1590	587	452	267
[Cu(fen)(acac)]NO <sub>2</sub>	1587	592	454	275
[Cu(4,7dmfen)(acac)]NO <sub>2</sub>	1577	—	458	266
[Cu(5,6dmfen)(acac)]NO <sub>2</sub>	1580	590	453	267
[Cu(3,4,7,8tmfen)(acac)]NO <sub>2</sub>	1582	587	472	262
[Cu(4,7dφfen)(acac)]NO <sub>2</sub>	1585	593	453	273
[Cu(SNO <sub>2</sub> fen)(acac)]NO <sub>2</sub>	1574	—	454	283
[Cu(5mfen)(acac)]NO <sub>2</sub>	1583	592	454	266
[Cu(5φfen)(acac)]NO <sub>2</sub>	1583	593	457	270
[Cu(bipi)(acac)]NO <sub>2</sub>	1576	591	451	265
[Cu(4,4'dmbipi)(acac)]NO <sub>2</sub>	1583	594	454	271

Tabla 3.2.1. Frecuencias de vibración de las bandas relacionadas con la vibración  $\nu(\text{CuO})$  en compuestos mixtos de la forma [Cu(N-N)(acac)]NO<sub>2</sub>.

A continuación se presenta una tabla en la que se muestran los valores de pKa de las fenantrolinas utilizadas así como los valores de número de onda a los que aparecen las distintas bandas de vibración relacionadas con la vibración Cu-O:

fenantrolina	pK <sub>a</sub> ; $\mu$	0.1, T = 25°C	$\nu(\text{CuO})$	$\nu(\text{CuO}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{O}-\text{Cu}-\text{O})$
3,4,7,8tmfen*	6.31	—	587	452	262
4,7dmfen	5.95	—	—	458	266
5,6dmfen	5.60	—	590	453	267
5mfen	5.27	—	592	454	266
fen	4.93	—	592	454	275
5φfen†	4.9	—	593	457	270
4,7dφfen*	4.8	—	593	453	273
SNO <sub>2</sub> fen	3.22	—	—	454	283

Tabla 3.2.2. Frecuencias de vibración de las bandas relacionadas con la vibración  $\nu(\text{CuO})$  en compuestos mixtos de la forma [Cu(N-N)(acac)]NO<sub>2</sub>, donde (N-N) es una fenantrolina y pKa de los distintos donadores (N-N).

Los valores de pKa de las fenantrolinas fueron tomados de la ref.36.

\* Valor tomado de la ref. 37

† Valor extrapolado a partir del valor a  $\mu = 0$  y T = 25°C.

‡ Valor obtenido en sol. acuosa al 10% EtOH, T = 18°C.

Se hicieron las gráficas de pKa vs.  $\nu(\text{CuO})$  y de pKa vs.  $\delta(\text{O-Cu-O})$ , debido a que con estas frecuencias de vibración se obtuvieron los mejores coeficientes de correlación:  $r = -0.98079$  y  $r = -0.95382$  respectivamente.

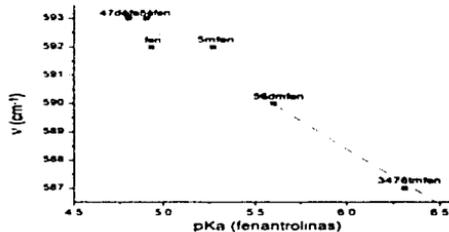


Fig. 3.2.1. Gráfica de pKa de (N-N) vs.  $\nu(\text{CuO})$  para los compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{acac})]\text{NO}$ , donde (N-N) es una fenantrolina. Se obtuvo un valor de  $r = -0.98079$ .

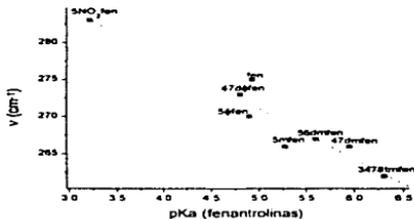


Fig. 3.2.2. Gráfica de pKa de (N-N) vs.  $\delta(\text{O-Cu-O})$  para los compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{acac})]\text{NO}$ , donde (N-N) es una fenantrolina. Se obtuvo un valor de  $r = -0.95382$ .

La gráfica de pKa vs.  $\nu(\text{CuO}) + \nu(\text{C-CH}_3)$  no correlaciona bien con los valores de pKa debido, probablemente, al hecho de que se trata de una vibración para Cu-O acoplada con una vibración para C-CH<sub>3</sub>. Sin embargo se obtiene una buena correlación en las dos gráficas presentadas y de particular interés resulta la gráfica hecha con los valores para  $\nu(\text{CuO})$ , debido a que se trata de una vibración representativa de la fuerza del enlace Cu-O al tratarse de una vibración de estiramiento.

Aunque existen numerosas bandas para los compuestos con acetilacetato, la asignación hecha por Nakamoto y sus colaboradores plantea que conforme la banda de vibración  $\nu(\text{CuO})$  se mueva a valores más altos de número de onda, debe observarse una disminución en el número de onda de la banda  $\nu(\text{C-O})$ . Dicha relación debe considerarse cuidadosamente ya que esta banda puede encontrarse acoplada con otro tipo de vibraciones.

A continuación se presenta una tabla en la que se comparan los desplazamientos más significativos obtenidos para los compuestos mixtos con el compuesto utilizado como referencia por poseer carácter  $\pi$  nulo, el compuesto  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})]\text{NO}_3$ . La diferencia  $\Delta\nu$  está calculada de acuerdo con los valores obtenidos para  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})]\text{NO}_3$ . En el primer caso se restan a este valor los de los demás compuestos y en el segundo caso se hace de manera contraria.

Compuesto	Vibración (cm <sup>-1</sup> )			
	$\nu(\text{C-O})$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{CuO})$	$\Delta\nu$
$[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	1590		587	
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	1587	3	592	5
$[\text{Cu}(5,6\text{dmfen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	1580	10	590	3
$[\text{Cu}(4,7\phi\text{fen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	1585	5	593	6
$[\text{Cu}(5\text{NO}_2\text{fen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	1574	16	-	-
$[\text{Cu}(5\text{mfen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	1583	7	592	5
$[\text{Cu}(5\phi\text{fen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	1583	7	593	6
$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{acac})]\text{NO}_3$	1576	14	591	4
$[\text{Cu}(4,4'\text{dmbipi})(\text{acac})]\text{NO}_3$	1583	7	594	7

Tabla 3.2.3. Compuestos mixtos de acetilacetato que presentan el mayor desplazamiento de la banda  $\nu(\text{CuO})$

De acuerdo con los valores obtenidos para dicha banda, el número de onda asignado a estas vibraciones aumenta dependiendo del donador por nitrógeno empleado de acuerdo con la siguiente tendencia:



Para todos los donadores por nitrógeno de tipo diimina utilizados (a excepción de la 3,4,7,8tmfen), se observa un desplazamiento a mayor energía de la banda de vibración  $\nu(\text{CuO})$ , comparada con el valor obtenido para la tmen, el donador por nitrógeno que posee carácter  $\pi$  nulo.

### III.2.2 Compuestos mixtos de salicilaldehidato:

Aunque los compuestos con salicilaldehído y derivados del mismo han sido extensamente estudiados<sup>18, 27, 38, 39</sup>, hasta el momento no se cuenta con una asignación completa de todas las bandas que aparecen en los espectros de infrarrojo debido a lo complicado que resultan los cálculos para compuestos en que el número de átomos es grande. Sin embargo, se han podido asignar de manera experimental las posiciones de las bandas  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  y  $\nu(\text{CuO})$  de acuerdo con los trabajos realizados por Bellamy y Branch<sup>27</sup> y, más recientemente, por Thornton y Percy.<sup>18, 38, 39</sup>

A continuación se presenta una tabla en la que se muestran los valores obtenidos para las distintas bandas relacionadas con las vibraciones Cu-O. En primer lugar se indican los valores de las bandas reportadas para el compuesto según Thornton y Percy<sup>18</sup>, el  $[\text{Cu}(\text{salal})_2]^+$  y, en segundo lugar, los valores de esas bandas en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{salal})_2]$  sintetizado para el presente trabajo:

Compuesto	Vibración( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{CuO})_1$	$\nu(\text{CuO})_2$
$[\text{Cu}(\text{salal})_2]^+$	1614	1344	552	539
$[\text{Cu}(\text{salal})_2]$	1610	1337	549	537
$[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{salal})]\text{NO}$	1620	1333	535	515
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{salal})]\text{NO}$	1610	1317	546	528
$[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})(\text{salal})]\text{NO}$	1612	1310	534	509
$[\text{Cu}(5,6\text{dmfen})(\text{salal})]\text{NO}$	1612	1320	536	513
$[\text{Cu}(3,4,7,8\text{tmfen})(\text{salal})]\text{NO}$	1613	1327	531	498
$[\text{Cu}(4,7\text{döfen})(\text{salal})]\text{NO}$	1614	1332	547	532
$[\text{Cu}(5\text{NO}_2\text{fen})(\text{salal})]\text{NO}$	1618	1325	547	533
$[\text{Cu}(5\text{mfen})(\text{salal})]\text{NO}$	1616	1342	-	530
$[\text{Cu}(5\text{öfen})(\text{salal})]\text{NO}$	1614	1335	-	535
$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{salal})]\text{NO}$	1610	1314	543	526
$[\text{Cu}(4,4'\text{dmbipi})(\text{salal})]\text{NO}$	1617	1322	-	535

Tabla 3.2.4 Frecuencias de vibración de las bandas relacionadas con la vibración  $\nu(\text{CuO})$  en compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{salal})]\text{NO}$ ,

Cabe mencionar que dado a que no se conoce de manera certera si una banda en particular está compuesta principalmente de un modo normal de vibración o una combinación de modos normales de vibración, entonces las asignaciones hechas deben considerarse con cuidado. Se observa, sin embargo, que aquellos compuestos para los cuales la vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  disminuye están directamente ligados a un incremento en la fuerza del

enlace Cu-O<sup>18</sup>. El compuesto mixto con tmen, el donador por nitrógeno con carácter  $\pi$  nulo, es, de todos los compuestos, el que presenta el valor más alto para  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , que aparece como una banda muy intensa en 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Posee también valores bastante bajos (en relación al resto de los compuestos) para las vibraciones  $\nu(\text{CuO})$ , que aparecen en 535 y 515  $\text{cm}^{-1}$ , variación de 22  $\text{cm}^{-1}$  y 14  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, si se comparan estos valores con los de compuesto neutro  $[\text{Cu}(\text{salal})_2]$ , en que dichas bandas aparecen en 537 y 549  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Sin embargo, la comparación entre estos dos compuestos no es del todo válida, pues hay que considerar que en un caso se tiene un ion complejo de la forma  $[\text{Cu}(\text{men})(\text{salal})]^+$  mientras que el  $[\text{Cu}(\text{salal})_2]$  es una complejo neutro. Es interesante, de cualquier modo, notar que como se ha predicho por los trabajos en solución con ligantes por nitrógeno como etilendiamina o etilendiaminas sustituidas, estos compuestos no son tan estables como los que se forman con donadores por nitrógeno que sean diaminas como en el caso de las fenantrolinas o bipyridinas. De igual manera, se obtienen valores muy bajos para las vibraciones del enlace CuO

A continuación se presenta una tabla con los valores de pKa de las distintas fenantrolinas así como los valores de número de onda a los que aparecen las distintas bandas de vibración relacionadas con la vibración Cu-O:

fenantrolina	pKa	$\nu(\text{CuO})_1$	$\nu(\text{CuO})_2$
3,4,7,8tmfen	6.31	531	498
4,7dmfen	5.95	534	509
5,6dmfen	5.60	536	513
5mfen	5.27	-	530
fen	4.93	546	528
5 $\phi$ fen	4.9	-	535
4,7d $\phi$ fen	4.8	547	532
5NO <sub>2</sub> fen	3.22	-	-

Tabla 3.2.5. Frecuencias de vibración de las bandas relacionadas con la vibración  $\nu(\text{CuO})$  en compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{salal})]\text{NO}_3$  donde (N-N) es una fenantrolina y pKa de los distintos donadores (N-N). Los valores de pKa y las condiciones a que fueron medidos son las mismas que en la tabla 3.2.2.

Se hicieron las gráficas de pKa vs.  $\nu(\text{CuO})_1$  y  $\nu(\text{CuO})_2$  obteniéndose los coeficientes de correlación  $r = -0.98793$  y  $r = -0.96584$  respectivamente.

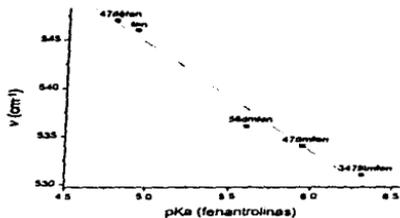


Fig. 3.2.3. Gráfica de pKa de (N-N) vs.  $v(\text{CuO})$ , para los compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{salal})]\text{NO}$ , donde (N-N) es una fenantrolina. Se obtuvo un valor de  $r = -0.98793$ .

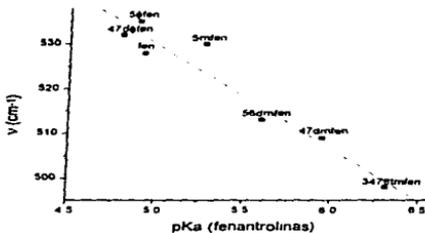


Fig. 3.2.4. Gráfica de pKa de (N-N) vs.  $v(\text{CuO})$ , para los compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{salal})]\text{NO}$ , donde (N-N) es una fenantrolina. Se obtuvo un valor de  $r = -0.96584$ .

Para el  $[\text{Cu}(\text{5NO}_2\text{fen})(\text{salal})]\text{NO}_3$  se cuenta con los valores para  $\nu(\text{CuO})_1$  y  $\nu(\text{CuO})_2$ . Dichos valores no se consideraron en las gráficas anteriores ya que, aún cuando los valores obtenidos para estas vibraciones son elevados, no lo son suficientemente como para obtener una buena correlación.

A continuación se presenta una tabla en la que se comparan los desplazamientos más significativos obtenidos para los compuestos mixtos con el compuesto utilizado como referencia por poseer carácter  $\pi$  nulo, el compuesto  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{salal})]\text{NO}_3$ . La diferencia  $\Delta\nu$  está calculada de acuerdo con los valores obtenidos para  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{salal})]\text{NO}_3$ .

Compuesto	Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$\nu(\text{CuO})_1$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{CuO})_2$	$\Delta\nu$
$[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{salal})]\text{NO}_3$	535		515	
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{salal})]\text{NO}_3$	546	11	528	13
$[\text{Cu}(5,6\text{dmfen})(\text{salal})]\text{NO}_3$	536	1	513	-2
$[\text{Cu}(4,7\text{d}\phi\text{fen})(\text{salal})]\text{NO}_3$	547	12	532	17
$[\text{Cu}(5\text{NO}_2\text{fen})(\text{salal})]\text{NO}_3$	547	12	533	18
$[\text{Cu}(5\text{mfen})(\text{salal})]\text{NO}_3$	—	—	530	15
$[\text{Cu}(5\phi\text{fen})(\text{salal})]\text{NO}_3$	—	—	535	20
$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{salal})]\text{NO}_3$	543	8	526	11
$[\text{Cu}(4,4'\text{dmbipi})(\text{salal})]\text{NO}_3$	—	—	535	20

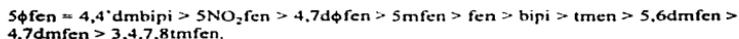
Tabla 3 2 6. Compuestos mixtos de salicilaldehidato que presentan el mayor desplazamiento de la banda  $\nu(\text{CuO})$

De acuerdo con los valores obtenidos para cada banda, el número de onda asignado a estas vibraciones aumenta dependiendo del donador por nitrógeno empleado de acuerdo con la siguiente tendencia:

(a) Para la banda  $\nu(\text{CuO})_1$  en  $549 \text{ cm}^{-1}$  para el  $[\text{Cu}(\text{salal})_2]$  y  $535 \text{ cm}^{-1}$  para el  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{salal})]\text{NO}_3$ :



(b) Para la banda  $\nu(\text{CuO})_2$  en  $537 \text{ cm}^{-1}$  para el  $[\text{Cu}(\text{salal})_2]$  y  $515 \text{ cm}^{-1}$  para el  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{salal})]\text{NO}_3$ :



### III.2.3 Compuestos mixtos de oxalato:

La asignación para las bandas presentes en el compuesto  $K_2[Cu(ox)_2]$  fue hecha por Nakamoto y sus colaboradores en la década de los 60's. Dado que el sistema es uno relativamente sencillo de estudiar debido a los pocos átomos que contiene, se cuenta con la asignación completa de todas las bandas. En total se tienen 15 modos de vibración distintos para esta molécula que pertenece al grupo puntual  $C_{2v}$ . De los 15 modos de vibración se mencionan únicamente 11 que corresponden a las vibraciones en el plano<sup>17</sup>. De estas 11 vibraciones no todas presentan relevancia significativa para el estudio de la banda  $\nu(CuO)$ , por tanto se tratarán exclusivamente aquellas bandas que permitan obtener información ya sea directa o indirecta de la vibración  $\nu(CuO)$ .

Existen diversos estudios espectroscópicos de compuestos mixtos de oxalato. En la mayoría de los casos, estos se centran en el cálculo de las constantes de estabilidad así como el estudio de sus espectros electrónicos<sup>7, 6, 29, 35, 40, 41</sup> y, en algunos casos, de sus espectros en el infrarrojo mediano y/o lejano<sup>19</sup>.

A continuación se presenta una tabla en la que se muestran los valores obtenidos para las distintas bandas relacionadas con las vibraciones Cu-O. En primer lugar se indican los valores de las bandas reportadas para el compuesto según Nakamoto<sup>17</sup>, el  $K_2[Cu(ox)_2]^N$  y en segundo lugar los valores para las bandas del compuesto sintetizado para este trabajo, el  $K_2[Cu(ox)_2]$ .

Compuesto	Vibración (cm <sup>-1</sup> )											
	$\nu_1(0-0)$	$\nu_2(0-0)$	$\nu_3(0-4)$	$\nu_4(0-0)$	$\nu_5(0-0)$	$\nu_6(0-0)$	$\nu_7(0-0)$	$\nu_8(0-0)$	$\nu_9(0-0)$	$\nu_{10}(0-0)$	$\nu_{11}(0-0)$	Def. Anillo
$K_2[Cu(ox)_2]^N$	1672	1411	1277	541	542	420						420
$K_2[Cu(ox)_2]$	1672	1416	1288	542	538	405						—
$[Cu(tmen)(ox)]$	1674	1468	1307	538	542	405						405
$[Cu(fen)(ox)]$	1663	1396	1256	546	546	—						—
$[Cu(4,7dmfen)(ox)]$	1655	1423	1300	529	529	413						413
$[Cu(5,6dmfen)(ox)]$	1666	—	1246	527	527	410						410
$[Cu(3,4,7,8tmfen)(ox)]$	1658	1428	1294	528	528	412						412
$[Cu(4,7d\phi fen)(ox)]$	1671	1392	1260	—	—	427						427
$[Cu(5NO_2fen)(ox)]$	1678	1344	1221	570	570	436						436
$[Cu(3mfen)(ox)]$	1666	1425	1297	542	542	417						417
$[Cu(5\phi fen)(ox)]$	1679	1396	1268	550	550	425						425
$[Cu(bipi)(ox)]$	1677	1405	1268	547	547	440						440
$[Cu(4,4'dmbipi)(ox)]$	1658	1418	1300	533	533	409						409

Tabla 3.2.7. Frecuencias de vibración de las bandas relacionadas con la vibración  $\nu(CuO)$  en compuestos mixtos de la forma  $[Cu(N-N)(ox)]$

El análisis global de los compuestos mixtos de oxalato se dificulta debido a que una de las bandas que mayor información pudiera proporcionar sobre la vibración Cu-O,  $\nu(\text{CuO}) + \text{def. del anillo en } 420 \text{ cm}^{-1}$ , es una banda de muy baja intensidad no observable en todos los espectros. Existe otra banda que proporciona información sobre la vibración Cu-O,  $\nu(\text{CuO}) + \nu(\text{C-C})$  en  $541 \text{ cm}^{-1}$ , sin embargo esta también resulta difícil de asignar dado que aparece en la región en que se tienen bandas de intensidades similares a las de la banda antes mencionada, pero que podrían corresponder al ligante donador por nitrógeno. En aquellos casos en que la comparación con ambos espectros en el lejano, tanto del *bis-oxalato*cuprato(II) de potasio como del nitrato del bis donador por nitrógeno respectivo permita asignar las bandas presentadas en la tabla a las vibraciones  $\nu(\text{CuO})$ , entonces se presenta dicha asignación, de lo contrario, dada la imposibilidad de asignar de una manera poco ambigua, se emiten las bandas que pudieran corresponder a dichas vibraciones. La asignación de las bandas antes mencionadas también se apoya fuertemente en el hecho de que exista una correlación contundente con los pKa's de las fenantrolinas utilizadas.

A continuación se presenta una tabla con los valores de pKa de las distintas fenantrolinas así como los valores de número de onda a los que aparecen las distintas bandas de vibración relacionadas con la vibración Cu-O

fenantrolina	pKa	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{O-C-O})$	$\nu(\text{CuO}) + \nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{CuO}) + \text{def. anillo}$
3,4,7,8tmfen	6.31	1658	1428	1294	528	412
4,7dmfen	5.95	1655	1423	1300	529	413
5,6dmfen	5.60	1666	—	1313	527	410
5mfen	5.27	1666	1425	1297	542	417
fen	4.93	1663	1396	1256	546	—
5 $\phi$ fen	4.9	1679	1396	1268	550	425
4,7d $\phi$ fen	4.8	1671	1392	1260	—	427
5NO <sub>2</sub> fen	3.22	1678	1344	1221	570	436

Tabla 3.2.8 Frecuencias de vibración de las bandas relacionadas con la vibración  $\nu(\text{CuO})$  en compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{ox})]$  donde (N-N) es una fenantrolina y pKa de los distintos donadores (N-N). Los valores de pKa y las condiciones a que fueron medidos son las mismas que en la tabla 3.2.2

Se hicieron gráficas correlacionando los valores de pKa de las fenantrolinas con las bandas de vibración  $\nu(\text{CuO})$  así como de  $\nu(\text{CuO})$  vs.  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y  $\nu(\text{CuO})$  vs.  $\nu(\text{C-O})$ . Los resultados se muestran a continuación.

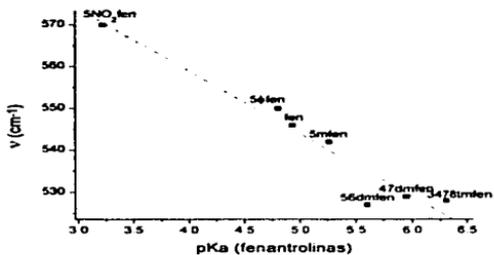


Fig. 3.2.5. Gráfica de pKa de (N-N) vs.  $[\nu(\text{CuO}) + \nu(\text{C-C})]$  para los compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{ox})]$  donde (N-N) es una fenantrolina. Se obtuvo un valor de  $r = -0.96767$ .

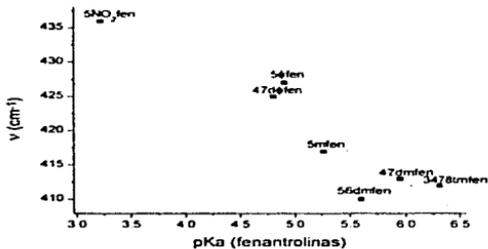


Fig. 3.2.6. Gráfica de pKa de (N-N) vs.  $[\nu(\text{CuO}) + \text{def. anillo}]$  para los compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{ox})]$  donde (N-N) es una fenantrolina. Se obtuvo un valor de  $r = -0.93171$ .

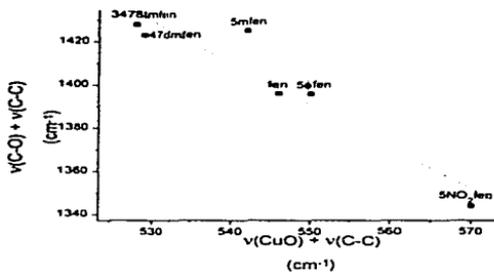


Fig. 3.2.7. Gráfica de  $[\nu(\text{CuO}) + \nu(\text{C-C})]$  vs.  $[\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})]$ .  
Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.9444$

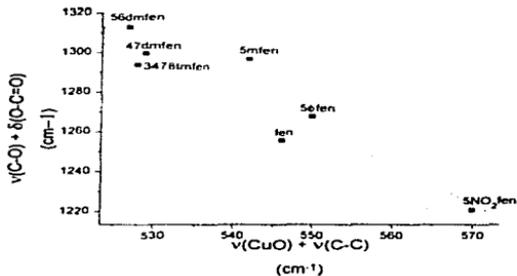


Fig. 3.2.8. Gráfica de  $[\nu(\text{CuO}) + \nu(\text{C-C})]$  vs.  $[\nu(\text{C-O}) + \delta(\text{O-C-O})]$ .  
Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.93533$

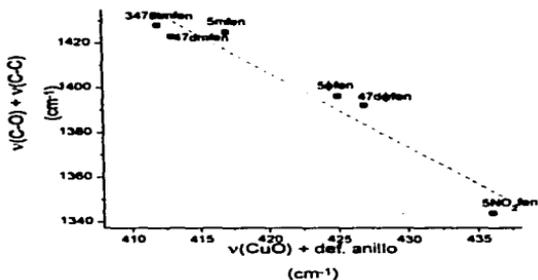


Fig. 3.2.9. Gráfica de  $[v(\text{CuO}) + \text{def. anillo}]$  vs.  $[v(\text{C-O}) + v(\text{C-C})]$ .  
Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.96591$ .

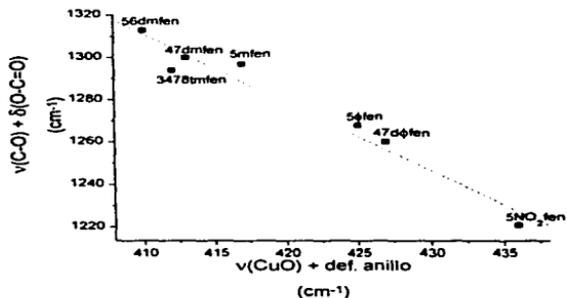


Fig. 3.2.10. Gráfica de  $[v(\text{CuO}) + \text{def. anillo}]$  vs.  $[v(\text{C-O}) + \delta(\text{O-C-O})]$ .  
Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.97708$ .

Como puede observarse a partir de las gráficas antes mostradas, se obtienen muy buenas correlaciones para las bandas de vibración  $\nu(\text{CuO})$  con los valores de  $pK_a$  de los donadores por nitrógeno en los compuestos mixtos de fórmula  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{ox})]$ . También se obtienen muy buenas correlaciones con ambos valores de las vibraciones  $\nu(\text{CuO})$  con las dos bandas de vibración  $\nu(\text{C-O})$ , no obstante el hecho de que las dos bandas de vibración  $\nu(\text{C-O})$  se encuentran acopladas con otra vibración, cuando menos en el  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2]^{17}$ . Dicho comportamiento es de esperarse, pues en general, un aumento en  $\nu(\text{CuO})$  debe reflejarse en un decrecimiento en  $\nu(\text{C-O})$ .

A continuación se presenta una tabla en la que se comparan los desplazamientos más significativos obtenidos para los compuestos mixtos con el compuesto utilizado como referencia por poseer carácter  $\pi$  nulo, el compuesto  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{ox})]$ . La diferencia  $\Delta\nu$  está calculada de acuerdo con los valores obtenidos para  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{ox})]$ .

Compuesto	Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$\nu(\text{CuO}) + \nu(\text{C-C})$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{CuO}) + \text{def. anillo}$	$\Delta\nu$
$[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{ox})]$	538	—	405	—
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{ox})]$	546	8	—	—
$[\text{Cu}(4,7\text{d}\phi\text{fen})(\text{ox})]$	—	—	427	22
$[\text{Cu}(5\text{NO}_2\text{fen})(\text{ox})]$	570	32	436	31
$[\text{Cu}(5\text{mfen})(\text{ox})]$	542	4	417	12
$[\text{Cu}(5\phi\text{fen})(\text{ox})]$	550	12	425	20
$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{ox})]$	547	9	440	35

Tabla 3 2 9. Compuestos mixtos de oxalato que presentan el mayor desplazamiento de la banda  $\nu(\text{CuO})$ .

De acuerdo con los valores obtenidos para cada banda, el número de onda asignado a estas vibraciones aumenta dependiendo del donador por nitrógeno empleado conforme a la siguiente tendencia:

(a) Para la banda  $[\nu(\text{CuO}) + \nu(\text{C-C})]$  en  $542 \text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2]$  y  $538 \text{ cm}^{-1}$  para el  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{ox})]$ :

$5\text{NO}_2\text{fen} > 5\phi\text{fen} > \text{bipi} \approx \text{fen} > 5\text{mfen} > \text{tmen} > 4,4'\text{dmbipi} > 4,7\text{dmfen} \approx 3,4,7,8\text{tmfen} \approx 5,6\text{dmfen}$ .

(b) Para la banda  $[\nu(\text{CuO}) + \text{def. anillo}]$  en  $420 \text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2]$  y  $405 \text{ cm}^{-1}$  para el  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{ox})]$ :

$\text{bipi} > 5\text{NO}_2\text{fen} > 4,7\text{d}\phi\text{fen} > 5\phi\text{fen} > 5\text{mfen} > 4,7\text{dmfen} \approx 3,4,7,8\text{tmfen} > 5,6\text{dmfen} \approx 4,4'\text{dmbipi} > \text{tmen}$ .

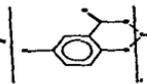
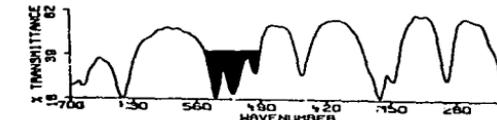
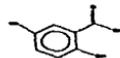
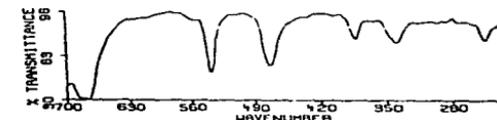
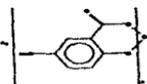
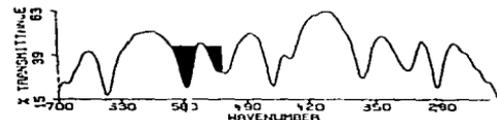
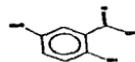
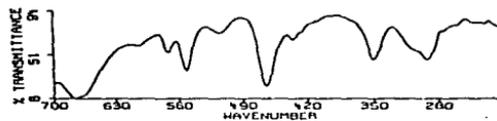
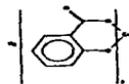
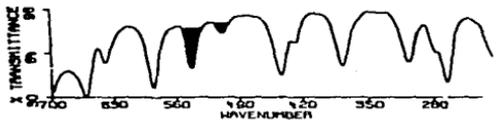
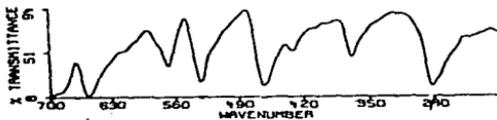
### III.2.4 Compuestos mixtos de salicilato:

#### (a) Asignación de la banda $\nu(\text{CuO})$ en compuestos de la forma $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{5-X-sal})_2]$ :

No existe en la literatura información sobre compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{sal})_2]$ . Existe información sobre compuestos neutros<sup>20, 21</sup> de la forma  $[\text{Cu}(\text{Hsal})_2]$ , pero no se encontró un estudio hecho para el infrarrojo lejano de estos compuestos ni de la asignación de las bandas  $\nu(\text{CuO})$ . Sólo se cuenta con algunas asignaciones empíricas para las bandas  $\text{CuO}$  en compuestos con salicilato<sup>19</sup>, por lo que parte de este trabajo se enfocó a la asignación de las bandas  $\nu(\text{CuO})$  en una serie de compuestos sintetizados con ácido salicílico con distintos sustituyentes en la posición 5 del anillo aromático. Se sintetizaron compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{5-X-sal})_2]$  en que  $\text{X} = \text{MeO}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  y las bandas de vibración  $\nu(\text{CuO})$  se determinaron de acuerdo con las propiedades de cada uno de estos grupos de enriquecer o empobrecer la densidad electrónica en el anillo aromático<sup>16, 18</sup>, que se refleja en un aumento o disminución en los valores de  $\text{pK}_a$  de los protones en el ácido salicílico. Para la asignación de dichas bandas, se utilizó como un parámetro cuantitativo la correlación existente entre los parámetros  $\sigma^+$  y  $\sigma$  de Taft así como los valores de los parámetros de sustituyente  $\sigma$  de Hammett, que proporcionan una cantidad numérica que caracteriza a los sustituyentes en un sistema en particular. En ambos casos dichos parámetros se calculan con base en la relación existente entre las constantes de velocidad de compuestos en que se tiene determinado sustituyente X respecto al compuesto que tiene como sustituyente al H. En el caso particular de la ecuación de Hammett, el parámetro por sustituyente  $\sigma$  se define como  $\sigma = \log(k/k_{\text{H}})$ , donde  $k$  es la constante de velocidad de la reacción estudiada con determinado sustituyente X en el anillo aromático y  $k_{\text{H}}$  es la constante de velocidad para la misma reacción pero con X = H en el anillo aromático. Los parámetros de Taft se calculan de manera parecida pero en compuestos que no son aromáticos<sup>42</sup>.

La correlación existente entre determinadas frecuencias de vibración y los parámetros por sustituyente ha sido utilizada para la asignación de bandas  $\nu(\text{M-L})$  empleando el parámetro de sustituyente  $\sigma$  de Hammett en compuestos que presenten un sustituyente en el anillo aromático y utilizando la diferencia  $\sigma^+ - \sigma$  en anillos aromáticos con más sustituyentes<sup>16, 18, 38, 39, 42</sup>. La síntesis y caracterización de los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{5-X-sal})_2]$  se describe en el apéndice III de este trabajo.

Para tener una idea de cuáles son las posibles bandas de vibración  $\nu(\text{CuO})$  en el infrarrojo lejano, se obtuvieron los espectros en el lejano tanto del ligante sustituido,  $\text{H}_2\text{5-X-sal}$ , como del compuesto de fórmula  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{5-X-sal})_2]$ . Ambos espectros se compararon entre sí observándose que ciertas bandas presentes en el ligante se observaban en el bis quelato con un ligero desplazamiento. La aparición de nuevas bandas en el espectro en el lejano de algún compuesto de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{5-X-sal})_2]$  hace pensar que algunas de éstas probablemente se deban a vibraciones  $\nu(\text{CuO})$ . No obstante el hecho de que estas vibraciones pueden deberse a la vibración antes mencionada, es también probable que alguna banda de vibración  $\nu(\text{CuO})$  se encuentre acoplada con otra de las bandas que aparecen en el ligante sin coordinar. A continuación se muestran los espectros en el lejano de los ligantes de la forma  $\text{H}_2\text{5-X-sal}$  junto con los respectivos espectros en el lejano de los bis quelatos con cobre, de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{5-X-sal})_2]$ .



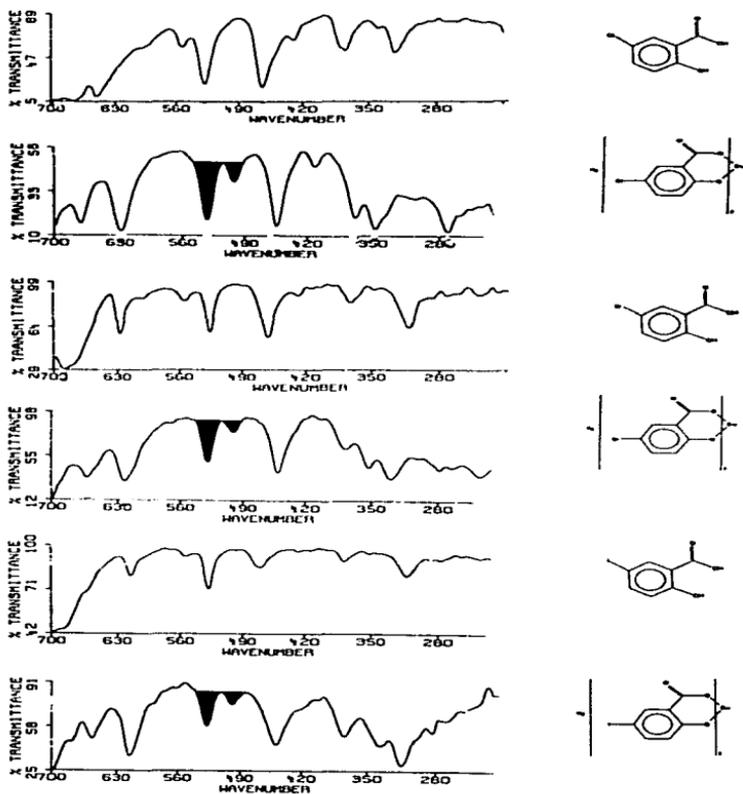


Fig. 3.2.11. Espectros en el lejano de los ligandos de la forma  $H_25-X-sal$  y los compuestos de la forma  $K_2[Cu(5-X-sal)_2]$ . Las bandas sombreadas corresponden a las de mayor carácter de vibración  $\nu(CuO)$

Haciendo uso de los parámetros  $\sigma$  de Hammett para distintos sustituyentes en el anillo aromático, y considerando la diferencia  $\sigma^+ - \sigma$  de los parámetros de Taft como la más representativa en compuestos que presentan anillos aromáticos disustituídos, se buscaron las posibles bandas de vibración  $\nu(\text{CuO})$ . Dada la estructura de los compuestos sintetizados, se esperan bandas de vibración del cobre con el oxígeno del fenolato así como bandas que correspondan a las vibraciones del cobre con el oxígeno del carboxilato. De aquí que una banda que correlacione bien con  $\sigma_p$  y  $\sigma_p^+ - \sigma_p$  probablemente se deba a un modo normal de vibración del cobre con el oxígeno del fenolato, mientras que una banda que correlacione bien con  $\sigma_m$  y  $\sigma_m^+ - \sigma_m$  probablemente se deba a un modo normal de vibración del cobre con el oxígeno del carboxilato.

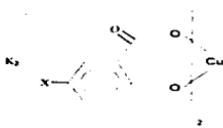


Fig. 3.2.12. Estructura general de los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(5\text{-X-sal})_2]$  con X = MeO, Me, H, Cl, Br, I.

Por la razón antes mencionada, se hicieron gráficas de los valores de  $\sigma_p$  y  $\sigma_p^+ - \sigma_p$  vs. los valores de las distintas bandas de vibración tanto en el mediano como en el lejano que parecían correlacionar bien con estos valores.

A continuación se muestra una tabla con los valores de  $\sigma_p$  y  $\sigma_p^+ - \sigma_p$  así como los valores a los que aparecen las distintas bandas probablemente ligadas a las vibraciones  $\nu(\text{CuO})$  en los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(5\text{-X-sal})_2]$ .

X	$\sigma_p$	$\sigma_p^+ - \sigma_p$	$\sigma_m$	$\sigma_m^+ - \sigma_m$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$
MeO	-0.28	-0.5	0.1	-0.063	821	802	686	553	520
Me	-0.14	-0.141	-0.06	-0.006	818	801	680	539	507.5*
H	0	-	0	-	810	784	662	541	507
Cl	0.22	-0.106	0.37	0.029	803	734	674	532	501
Br	0.22	-0.107	0.37	0.065	798	715	659	529	500
I	0.21	-0.105	0.34	0.009	806	749	676	528	495

Tabla 3.2.10. Valores de  $\sigma_p$ ,  $\sigma_p^+ - \sigma_p$ , y valores en los que aparecen las bandas ligadas a la vibración  $\nu(\text{CuO})$ .

\*Valor obtenido con la semisuma de dos bandas que aparecen en esta región.

A continuación se muestran las gráficas obtenidas a partir de los datos anteriores:

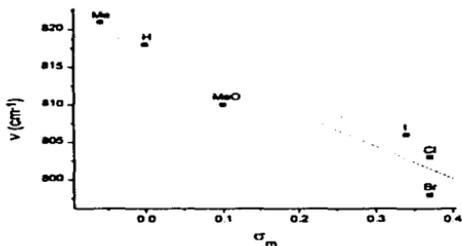


Fig. 3.2.13. Gráfica de  $\sigma_m$  vs  $\nu_1$  para los compuestos de la forma  $K_2[Cu(5-X-sal)]_2$  con X = MeO, Me, H, Cl, Br, I. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.95313$ .

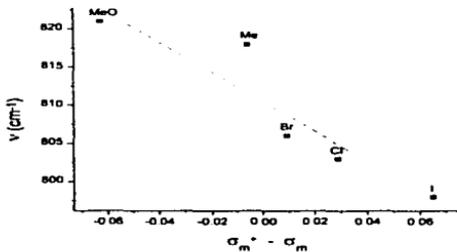


Fig. 3.2.14. Gráfica de  $\sigma_m^* - \sigma_m$  vs  $\nu_1$  para los compuestos de la forma  $K_2[Cu(5-X-sal)]_2$  con X = MeO, Me, Cl, Br, I. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.92805$ .

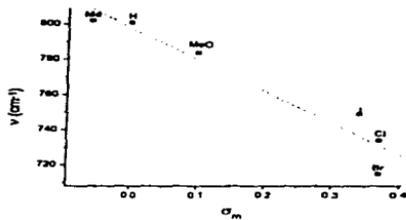


Fig. 3.2.15. Gráfica de  $\sigma_m$  vs  $\nu_2$  para los compuestos de la forma  $K_2[Cu(5-X-sal)_2]$  con X = MeO, Me, I, Cl, Br. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.96254$ .

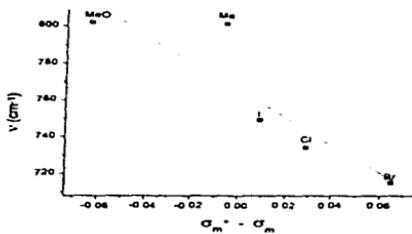


Fig. 3.2.16. Gráfica de  $\sigma_m^+ - \sigma_m$  vs  $\nu_2$  para los compuestos de la forma  $K_2[Cu(5-X-sal)_2]$  con X = MeO, Me, Cl, Br, I. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.89298$ .

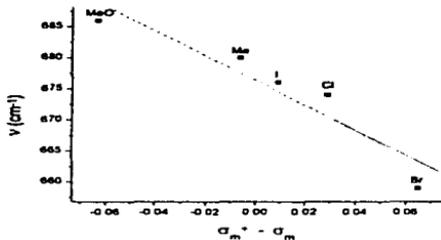


Fig. 3.2.17. Gráfica de  $\sigma_m^+ - \sigma_m$  vs  $\nu_3$  para los compuestos de la forma  $K_2[Cu(5-X-sal)_2]$  con X = MeO, Me, Cl, Br, I. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.9392$ .

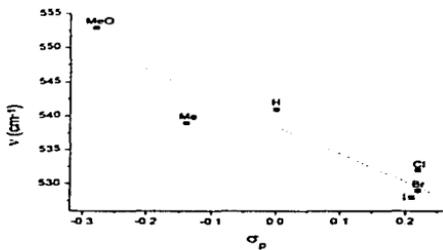


Fig. 3.2.18. Gráfica de  $\sigma_p$  vs  $\nu_4$  para los compuestos de la forma  $K_2[Cu(5-X-sal)_2]$  con X = MeO, Me, I, Cl, Br, I. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.93879$ .

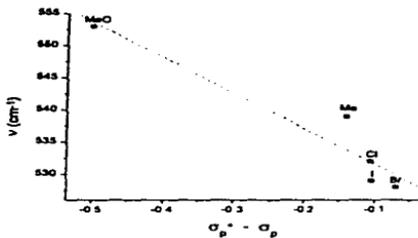


Fig. 3.2.19. Gráfica de  $\sigma_p^+ - \sigma_p$  vs  $\nu_s$  para los compuestos de la forma  $K_2[Cu(5-X-sal)_2]$  con X = MeO, Me, Cl, Br, I. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.95336$ .

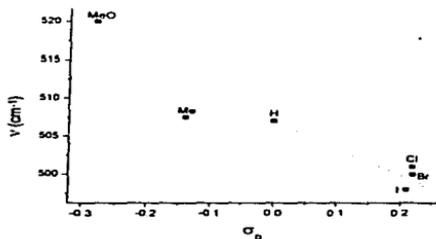


Fig. 3.2.18. Gráfica de  $\sigma_p$  vs  $\nu_s$  para los compuestos de la forma  $K_2[Cu(5-X-sal)_2]$  con X = MeO, Me, Cl, Br, I. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.94326$ .

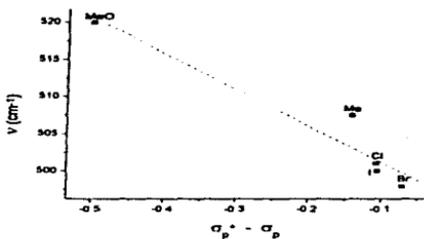


Fig. 3.2.21. Gráfica de  $\sigma_p^+ - \sigma_p$  vs  $\nu_1$  para los compuestos de la forma  $K_2[Cu(5-X-sal)_2]$  con X = MeO, Me, Cl, Br, I. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.96136$ .

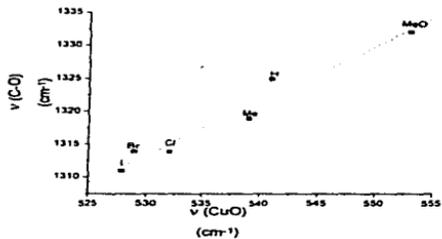


Fig. 3.2.22. Gráfica de  $\nu_2$  vs  $\nu(C-O)$  para los compuestos de la forma  $K_2[Cu(5-X-sal)_2]$  con X = MeO, Me, Cl, Br, I. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = 0.97854$ .

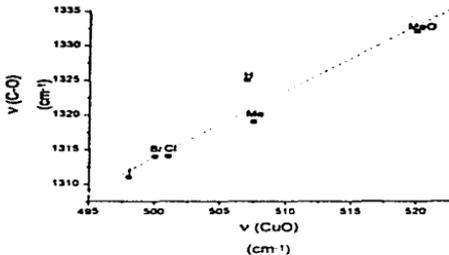


Fig. 3.2.23. Gráfica de  $\nu_3$  vs  $\nu(\text{C-O})$  para los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{5-X-sal})_2]$  con X = MeO, Me, I, Cl, Br, I. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = 0.95764$

Como puede observarse a partir de las gráficas mostradas anteriormente las bandas de vibración que mejor correlacionan con los parámetros utilizados para los distintos sustituyentes en posición *meta* son las que se designaron como  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  y  $\nu_3$ , mientras que las bandas que mejor correlacionan con las parámetros utilizados para los sustituyentes en posición *para* son las que se designaron por  $\nu_4$  y  $\nu_5$ . Sin embargo, estas dos últimas bandas también correlacionan bien con los valores para los sustituyentes en *meta*. Parece adecuado, dada la evidencia experimental que se mostrará más adelante, designar a las vibraciones  $\nu_4$  y  $\nu_5$  como aquellas de mayor carácter  $\nu(\text{CuO})$ . De estas dos, la vibración  $\nu_3$  es una banda de baja intensidad que no aparece en los espectros en el lejano de los ligantes, mientras que  $\nu_4$  sí.

**(b) Variación de la banda  $\nu(\text{CuO})$  en compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{sal})]$ :**

Una vez determinadas las posibles vibraciones con carácter  $\text{CuO}$  en los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(5\text{-X-sal})_2]$  se procedió a determinar la posición de dichas bandas en los compuestos mixtos con salicilato. La única información con que se contó para la asignación de las bandas  $\nu(\text{CuO})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  y  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , además del trabajo previo, fue un artículo en que se asignaban empíricamente las bandas antes mencionadas en una serie de compuestos mixtos con fenantrolina y distintos donadores por oxígeno<sup>19</sup>. De acuerdo con este trabajo se tienen los siguientes valores para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{sal})]$ :  $\nu(\text{C}=\text{O})$  en  $1590 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  en  $1375 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{CuO})$  en  $585$ ,  $440$  y  $405 \text{ cm}^{-1}$ . A continuación se presenta una tabla con las bandas de vibración relacionadas con las vibraciones  $\text{CuO}$  en los compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{sal})]$ :

Compuesto	Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )					
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{CuO})$	$\nu(\text{CuO})$	$\nu(\text{CuO})$	$\nu(\text{CuO})$
$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{sal})_2]$	1589 1580	1362	541	507	524	-
$[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{sal})]$	1579	1361	540	504	522	-
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{sal})]$	1577	1359	543	507	525	524
$[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})(\text{sal})]$	1568	1360	535	501	518	518
$[\text{Cu}(5,6\text{dmfen})(\text{sal})]$	1571	1368	547	501	524	515
$[\text{Cu}(3,4,7,8\text{tmfen})(\text{sal})]$	1578	1365	540	486	513	506
$[\text{Cu}(4,7\text{döfen})(\text{sal})]$	1565	1351	541	512	526.5	541
$[\text{Cu}(5\text{NO}_2\text{fen})(\text{sal})]$	1571	1340	529	529	529	-
$[\text{Cu}(5\text{mfen})(\text{sal})]$	1566	1368	541	501	521	510
$[\text{Cu}(5\text{öfen})(\text{sal})]$	1568	1358	539	506	522.5	-
$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{sal})]$	1572	1366	540	499	519.5	526
$[\text{Cu}(4,4'\text{dmbipi})(\text{sal})]$	1587	1343	543	-	-	-

Tabla 3.2.11. Frecuencias de vibración de las bandas relacionadas con la vibración  $\nu(\text{CuO})$  en compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{sal})]$

Como herramienta de asignación para determinar la posición de las bandas  $\nu(\text{CuO})$  en los compuestos mixtos con salicilato, se procedió de manera análoga a como se hizo con el resto de los compuestos mixtos, buscando aquellas bandas que correlacionaran bien con los valores de  $\text{pK}_a$  de las fenantrolinas utilizadas, con base en las bandas sensibles al sustituyente X en los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(5\text{-X-sal})_2]$  así como las bandas cuya asignación empírica se hizo para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{sal})]$ .

A continuación se muestra una tabla con los valores de  $\text{pK}_a$  de las distintas fenantrolinas utilizadas así como los valores de número de onda a los que aparecen las bandas de vibración relacionadas con la vibración  $\text{Cu-O}$ :

fenantrolina	pKa	$\nu(C-O)$	$\nu(CuO)$	$\nu(CuO)$	$\nu(CuO)^*$	$\nu(CuO)$
3,4,7,8tmfen	6.31	1365	540	486	513	506
4,7dmfen	5.95	1360	535	501	518	518
5,6dmfen	5.60	1368	547	501	524	515
5mfen	5.27	1368	541	501	521	519
fen	4.93	1359	543	507	525	524
5 $\phi$ fen	4.9	1358	539	506	522.5	-
4,7d $\phi$ fen	4.8	1351	541	512	526.5	541
5NO, fen	3.22	1340	529	529	529	-

Tabla 3.2.12 Frecuencias de vibración de las bandas relacionadas con la vibración  $\nu(CuO)$  en compuestos mixtos de la forma  $[Cu(N-N)(sal)]$  donde (N-N) es una fenantrolina y pKa de los distintos donadores (N-N)

\* Valores correspondientes a la semisuma de las dos vibraciones  $\nu(CuO)$  anteriores.  
Los valores de pKa y las condiciones a que fueron medidos son las mismas que en la tabla 3.2.2

Se hicieron gráficas correlacionando los valores de pKa de las fenantrolinas con las bandas de vibración  $\nu(CuO)$  así como de  $\nu(CuO)$  vs.  $\nu(C-O)$ . Los resultados se muestran a continuación.

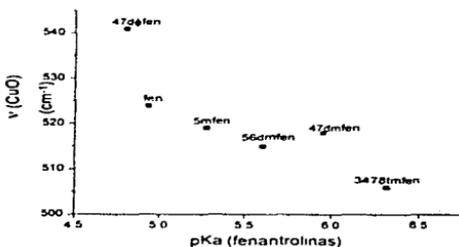


Fig. 3.2.24. Gráfica de pKa vs.  $\nu(CuO)$  para los compuestos de la forma  $[Cu(N-N)(sal)]$  con (N-N) una fenantrolina. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.85604$

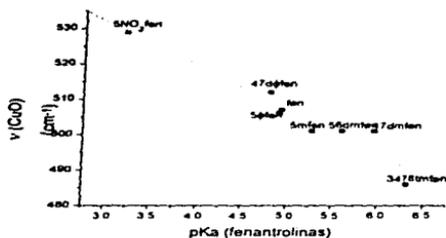


Fig. 3.2.25. Gráfica de pKa vs.  $\nu(\text{CuO})$  para los compuestos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{sal})]$  con (N-N) una fenantrolina. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.96213$

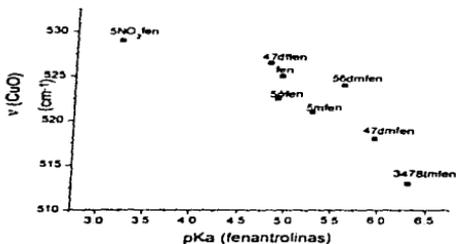


Fig. 3.2.26. Gráfica de pKa vs.  $\nu(\text{CuO})^*$  para los compuestos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})(\text{sal})]$  con (N-N) una fenantrolina. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.86219$

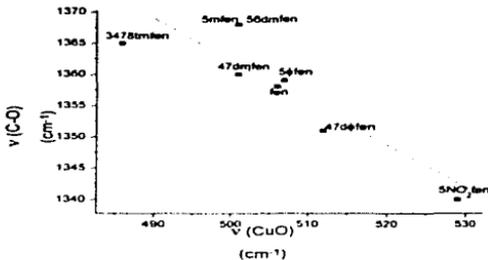


Fig. 3.2.27. Gráfica de  $\nu(\text{CuO})$  vs  $\nu(\text{C-O})$  para los compuestos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{sal})]$  con (N-N) una fenantrolina. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.87224$

Es interesante observar que de todas las bandas que correlacionaron bien para los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(5\text{-X-sal})_2]$  con  $\text{X} = \text{MeO}, \text{Me}, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , únicamente se obtiene una buena correlación para los compuestos mixtos con la banda que aparece en  $507 \text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{sal})_2]$  y con la semisuma de las bandas que aparecen en  $541$  y  $501 \text{ cm}^{-1}$  para el mismo compuesto. También se observa la aparición de una nueva banda en la región de  $\text{pK}_a$  de las fenantrolinas empleadas. No obstante el hecho de que los espectros en el lejano presentan bandas muy intensas y definidas, parece ser que en la mayoría de los casos aquellas bandas relacionadas con la vibración  $\text{Cu-O}$  no son muy intensas. No se encontró correlación alguna con las bandas propuestas por Kwik y Ang para la vibración  $\nu(\text{CuO})$ , aunque la banda intensa en la región de  $1340$  a  $1370 \text{ cm}^{-1}$  parece ser una vibración de alto carácter  $\nu(\text{C-O})$  dado el comportamiento que se tiene de esta banda vs. la banda de vibración  $\nu(\text{CuO})$ .

Dado que se obtuvieron un gran número de bandas que parecerían sensibles al sustituyente  $\text{X}$  en los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(5\text{-X-sal})_2]$ , se pretende, en un trabajo posterior, determinar cuáles de éstas son sensibles a la variación de un sustituyente  $\text{Y}$  en compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(4\text{-Y-pir})(5\text{-X-sal})_2]$  en donde el ligante 4-Y-pir son piridinas sustituidas en la posición 4. Dado que se conocen los parámetros  $\sigma_Y$  para cada sustituyente, entonces puede determinarse cuáles de las bandas mencionadas anteriormente tienen mayor carácter de vibración  $\nu(\text{Cu-O})$ , pues serán aquellas que correlacionen bien con los parámetros  $\sigma_Y$ , y cuyos desplazamientos para un sustituyente  $\text{X}$  fijo en el salicilato sean considerables<sup>16</sup>.

A continuación se presenta una tabla en la que se comparan los desplazamientos más significativos obtenidos para los compuestos mixtos con el compuesto utilizado como referencia por poseer carácter  $\pi$  nulo, el compuesto  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{sal})]$ . La diferencia  $\Delta\nu$  está calculada de acuerdo con los valores obtenidos para  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{sal})]$ .

Compuesto	Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	$\nu(\text{CuO})$	$\Delta\nu$
$[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{sal})]$	504	
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{sal})]$	507	3
$[\text{Cu}(4,7\text{d}\phi\text{fen})(\text{sal})]$	512	8
$[\text{Cu}(5\text{NO}_2\text{fen})(\text{sal})]$	529	25
$[\text{Cu}(5\phi\text{fen})(\text{sal})]$	506	2

Tabla 3.2.13. Compuestos mixtos de salicilato que presentan el mayor desplazamiento de la banda  $\nu(\text{CuO})$

De acuerdo con los valores obtenidos el número de onda asignado a las vibraciones  $\nu(\text{CuO})$  aumenta dependiendo del donador por nitrógeno empleado conforme a la siguiente tendencia:

$5\text{NO}_2\text{fen} \gg 4,7\text{d}\phi\text{fen} > \text{fen} \approx 5\phi\text{fen} > \text{tmen} > 5\text{mfen} = 4,7\text{dmfen} = 5,6\text{dmfen} > \text{bipi} > 3,4,7,8\text{tmfen}$ .

### III.2.5 Compuestos mixtos de malonato:

#### (a) Asignación de la banda $\nu(\text{MO})$ en compuestos de la forma $\text{K}_2[\text{M}(\text{mal})_2]$ :

No existe en la literatura un estudio de asignación de las bandas de vibración  $\nu(\text{Cu-O})$  en el infrarrojo lejano. Existe, sin embargo, un artículo bastante extenso sobre compuestos de metales de transición con malonato que trata de manera detallada la síntesis de los compuestos y plantea asignaciones para las principales bandas de vibración  $\nu(\text{C=O})$  y  $\nu(\text{C-O})$  en el mediano<sup>23</sup>. Dado el problema de que se desconocía la posición de la banda  $\nu(\text{M-O})$  en el lejano (y en particular aquella para el Cu) entonces se preparó una serie de compuestos de fórmula  $\text{K}_2[\text{M}(\text{mal})_2]$  con  $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  para llevar a cabo la asignación. La síntesis y caracterización de dichos compuestos se describe en el apéndice IV de este trabajo. Para una serie de compuestos como la antes mencionada, si los espectros en el infrarrojo siguen un patrón similar y puede pensarse que los compuestos son isoestructurales, entonces las bandas de vibración  $\nu(\text{M-O})$  deben variar de acuerdo con el orden establecido por la serie de Irving-Williams, esperándose que  $\nu(\text{Mn-O}) < \nu(\text{Co-O}) < \nu(\text{Ni-O}) < \nu(\text{Cu-O}) > \nu(\text{Zn-O})$ <sup>16, 18</sup>.

Una vez sintetizados los compuestos, los espectros en el lejano se compararon con el espectro en el lejano del ligante neutro para determinar si aparecían nuevas bandas que pudieran deberse a la vibración  $\nu(\text{M-O})$ . Para todos los compuestos se obtienen espectros similares además de aparecer una banda sumamente intensa en la región de 320 a 360  $\text{cm}^{-1}$  que se encuentra ausente en el espectro del ligante neutro. A continuación se muestran los espectros en el lejano del ligante neutro así como de los complejos sintetizados.

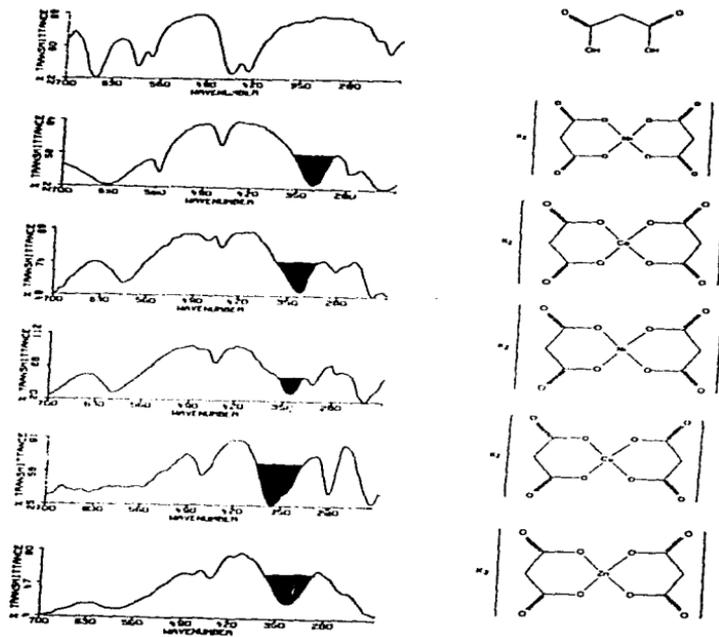
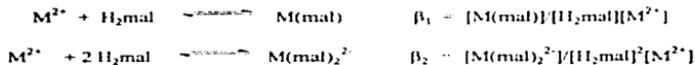


Fig. 3.2.28. Espectros en el lejano del ligante protonado  $H_2mal$  y los compuestos de la forma  $K_2[M(mal)_2]$  con  $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ . La banda sombreada corresponde a la de mayor carácter de vibración  $\nu(MO)$ .

La asignación de las banda  $\nu(\text{M-O})$  se hizo correlacionando las bandas en el lejano con los valores de los logaritmos de las constantes de formación  $\log\beta_1$  y  $\log\beta_2$  de los complejos de los metales antes mencionados con malonato de acuerdo con los siguientes equilibrios:



De todas las bandas en el lejano, la banda antes mencionada en la región de 320 a 360  $\text{cm}^{-1}$  es la que mejor correlaciona con los valores de las constantes de formación  $\log\beta_1$  y  $\log\beta_2$ . La banda de vibración  $\nu(\text{MO})$  se encuentra ligada a las vibraciones  $\nu(\text{C-O})$  y  $\nu(\text{C=O})$ , esperándose un decremento en la primera y un incremento en la segunda conforme aumente  $\nu(\text{M-O})$ <sup>23</sup>. A continuación se muestra una tabla con los valores de las constantes de formación para cada metal y el número de onda de las frecuencias de vibración propuestas como  $\nu(\text{M-O})$ , las bandas relacionadas con  $\nu(\text{MO})$  así como las gráficas obtenidas de  $\log\beta$ , vs.  $\nu(\text{M-O})$ .

Metal ( $\text{M}^{2+}$ )	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\nu(\text{C-O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{C=O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{M-O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Mn	2.30	—	1574.5*	1378	326
Co	2.97	4.4	1582	1369	332
Ni	3.24	4.9	1576.5*	1367	339
Cu	5.05	7.8	1591	1357	362
Zn	2.96	4.4	1591	1370	332

Tabla 3.2.14. Frecuencias de vibración de las bandas relacionadas con la vibración  $\nu(\text{M-O})$  en compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{M}(\text{mal})_2]$  con  $\text{M}(\text{II}) = \text{Mn, Co, Ni, Cu y Zn}$  y valores de  $\log\beta_1$  y  $\log\beta_2$ . Los valores de las constantes de formación se obtuvieron de la referencia 43 y se calcularon a  $T = 25^\circ\text{C}$  y fuerza iónica de 0.1 M.

\* Valores obtenidos tomando el promedio de dos bandas de la misma intensidad en la región de vibración de  $\text{C=O}$ .

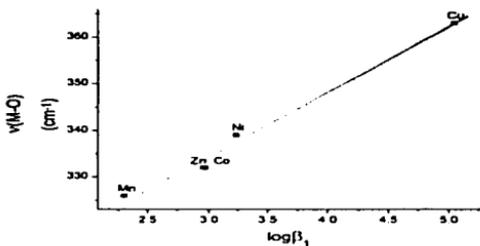


Fig.3.2.29. Gráfica de  $\log \beta_1$  vs.  $\nu(\text{M-O})$  para los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{M}(\text{mal})_2]$  con  $\text{M}(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  y  $\text{Zn}$ . Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = 0.99377$

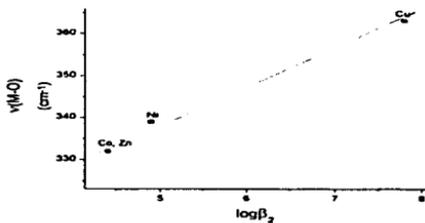


Fig.3.2.27. Gráfica de  $\log \beta_2$  vs.  $\nu(\text{M-O})$  para los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{M}(\text{mal})_2]$  con  $\text{M}(\text{II}) = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  y  $\text{Zn}$ . Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = 0.99668$

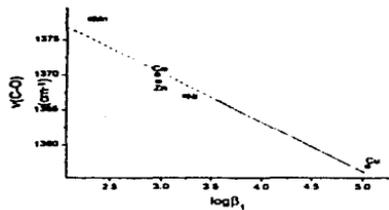


Fig.3.2.31. Gráfica de  $\log \beta_1$  vs.  $\nu(\text{C-O})$  para los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{M}(\text{mal})_2]$  con  $\text{M}(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  y  $\text{Zn}$ . Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.96825$ .

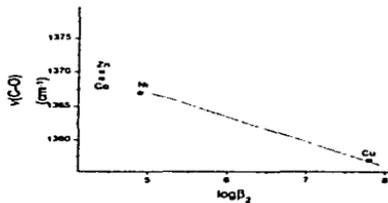


Fig.3.2.32. Gráfica de  $\log \beta_2$  vs.  $\nu(\text{C-O})$  para los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{M}(\text{mal})_2]$  con  $\text{M}(\text{II}) = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  y  $\text{Zn}$ . Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.99617$ .

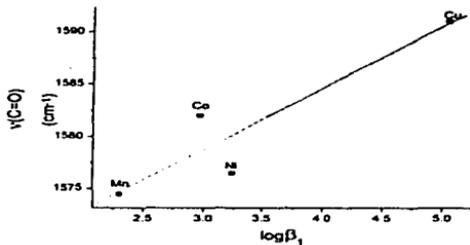


Fig.3.2.33. Gráfica de  $\log \beta_1$  vs.  $\nu(\text{C}=\text{O})$  para los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{M}(\text{mal})_2]$  con  $\text{M}(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  y  $\text{Cu}$ . Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = 0.91987$ .

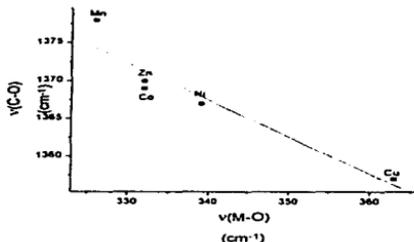


Fig. 3.2.34. Gráfica de  $\nu(\text{M}-\text{O})$  vs.  $\nu(\text{C}-\text{O})$  para los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{M}(\text{mal})_2]$  con  $\text{M}(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  y  $\text{Zn}$ . Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = -0.94874$ .

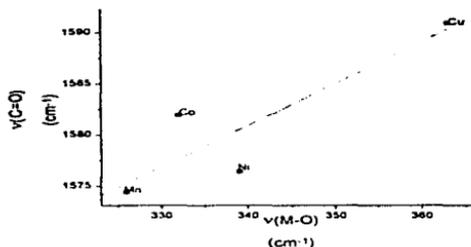


Fig.3.2.35. Gráfica de  $\nu(\text{M-O})$  vs.  $\nu(\text{C=O})$  para los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{M}(\text{mal})_2]$  con  $\text{M}(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  y  $\text{Cu}$ . Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = 0.88343$ .

Como puede observarse a partir de las gráficas anteriores, se obtienen muy buenas correlaciones de la banda en la región de  $320\text{-}360\text{ cm}^{-1}$  para los compuestos sintetizados. Ésta es la única banda (de las que se estudiaron en el lejano) que presenta una buena correlación con los valores de la constante de formación, de aquí que probablemente sea la banda de vibración con mayor carácter  $\nu(\text{MO})$ . Es interesante observar que también se obtienen buenas correlaciones para las bandas asignadas a  $\nu(\text{C-O})$  y  $\nu(\text{C=O})$  tanto con los valores de  $\log\beta$ , como con los valores obtenidos de  $\nu(\text{MO})$ . Farago *et al* estudiaron una serie de malonatos de distintos compuestos y plantearon las siguientes asignaciones para las bandas en la región del carboxilato para el compuesto  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  como las más representativas de las vibraciones  $\nu(\text{C=O})$  y  $\nu(\text{C-O})$  en  $1610, 1580, 1405$  y  $1365\text{ cm}^{-1}$ . Las dos primeras bandas corresponden a las vibraciones  $\nu(\text{C=O})$  y no aparecen en el compuesto sintetizado con cobre para este trabajo, sino únicamente una banda muy intensa en  $1591\text{ cm}^{-1}$ . Las otras dos bandas que corresponden a las vibraciones  $\nu(\text{C-O})$  aparecen en  $1390$  y  $1357\text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$ , sin embargo solamente la segunda banda es la que correlaciona bien con los valores de  $\nu(\text{MO})$  obtenidos para la serie de compuestos con malonato sintetizados. Posiblemente la banda de vibración en  $1390\text{ cm}^{-1}$  se encuentre acoplada con otra vibración mientras que la banda en  $1357\text{ cm}^{-1}$  parecería ser la de mayor carácter de vibración  $\nu(\text{C-O})$ .

**(b) Variación de la banda  $\nu(\text{CuO})$  en compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{mal})]$ :**

Existe muy poca información en cuanto a compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{mal})]$  se refiere. Únicamente se cuenta con información para el  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{mal})]$  de acuerdo con los trabajos realizados por Kwik y Ang<sup>19</sup>. Dichos autores han asignado la banda que aparece en  $1580 \text{ cm}^{-1}$  a la vibración C=O, las bandas en  $1400$  y  $1275 \text{ cm}^{-1}$  a las vibraciones C-O, C-C y C-O, O-C=O respectivamente y las bandas en  $560$ ,  $450$  y  $405 \text{ cm}^{-1}$  a Cu-O.

A continuación se presenta una tabla en la que se muestran los valores obtenidos para las distintas bandas relacionadas con las vibraciones Cu-O en los compuestos mixtos con malonato:

Compuesto	Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{CuO})$	$\nu(\text{CuO})$
$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$	1580	1357	362	-
$[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{mal})]$	1597	1350	349	313
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{mal})]$	1603	1323	366	331
$[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})(\text{mal})]$	1578	1351	359	320
$[\text{Cu}(5,6\text{dmfen})(\text{mal})]$	1583	1344	360	325
$[\text{Cu}(3,4,7,8\text{tmfen})(\text{mal})]$	1574	1358	357	318
$[\text{Cu}(4,7\phi\text{fen})(\text{mal})]$	1580	1336	358	-
$[\text{Cu}(\text{5NO}_2\text{fen})(\text{mal})]$	1598	1344	363	347
$[\text{Cu}(5\text{mfen})(\text{mal})]$	1604	1335	364	332
$[\text{Cu}(5\phi\text{fen})(\text{mal})]$	1585	1339	363	330
$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{mal})]$	1592	1330	354	329
$[\text{Cu}(4,4'\text{dmbipi})(\text{mal})]$	1602	1331	364	319

Tabla 3.2.15. Frecuencias de vibración de las bandas relacionadas con la vibración  $\nu(\text{CuO})$  en compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{mal})]$ .

De igual manera que con las otras series de compuestos sintetizados, la asignación de la banda de vibración  $\nu(\text{CuO})$  en los compuestos mixtos de fórmula  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{mal})]$ , con (N-N) una fenantrolina se apoya fuertemente en el hecho de que exista una correlación contundente con los  $\text{pK}_a$ 's de las fenantrolinas utilizadas y la vibración  $\nu(\text{CuO})$ . De las bandas de vibración  $\nu(\text{CuO})$  que se muestran en la tabla, la primera corresponde a la banda intensa que aparece en  $362 \text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$ , sin embargo, la segunda banda mostrada se encuentra ausente en el  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$  y en el resto de los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{M}(\text{mal})_2]$  con  $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , y  $\text{Zn}^{2+}$ .

A continuación se presenta una tabla con los valores de pKa de las distintas fenantrolinas así como los valores de número de onda a los que aparecen las distintas bandas de vibración relacionadas con la vibración Cu-O:

fenantrolina	pKa	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (C-O)	$\nu$ (CuO)	$\nu$ (CuO)
3,4,7,8tmfen	6.31	1574	1358	357	318
4,7dmfen	5.95	1578	1351	359	320
5,6dmfen	5.60	1583	1344	360	325
5mfen	5.27	1604	1335	364	332
fen	4.93	1603	1323	366	331
5 $\phi$ fen	4.9	1585	1339	363	330
4,7d $\phi$ fen	4.8	1580	1336	358	—
5NO <sub>2</sub> fen	3.22	1598	1344	363	347

Tabla 3.2.16. Frecuencias de vibración de las bandas relacionadas con la vibración  $\nu$ (CuO) en compuestos mixtos de la forma [Cu(N-N) $\chi$ mat] donde (N-N) es una fenantrolina y pKa de los distintos donadores (N-N).

Los valores de pKa y las condiciones a que fueron medidos son las mismas que en la tabla 3.2.2.

Se hicieron gráficas correlacionando los valores de pKa de las fenantrolinas con las bandas de vibración  $\nu$ (CuO) así como de  $\nu$ (CuO) vs.  $\nu$ (C=O) y  $\nu$ (CuO) vs.  $\nu$ (C-O). Los resultados se muestran a continuación.

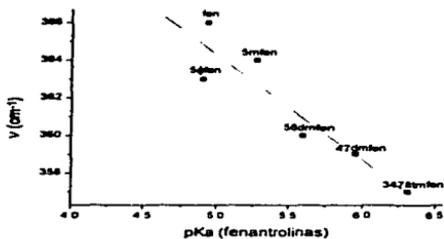


Fig. 3.2.36. Gráfica de pKa de (N-N) vs.  $\nu$ (CuO) para los compuestos mixtos de la forma [Cu(N-N)(mal)] donde (N-N) es una fenantrolina. Se obtuvo un valor de  $r = -0.93236$ .

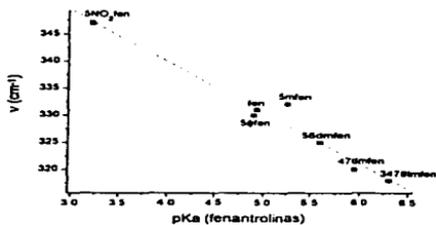


Fig. 3.2.37. Gráfica de pKa de (N-N) vs.  $\nu$ (CuO) para los compuestos mixtos de la forma [Cu(N-N)(mal)] donde (N-N) es una fenantrolina. Se obtuvo un valor de  $r = -0.981$ .

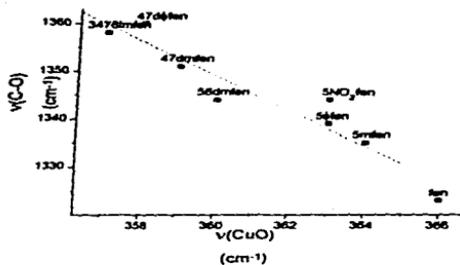


Fig. 3.2.38. Gráfica de  $\nu(\text{CuO})$  vs.  $\nu(\text{C-O})$  para los compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{mal})]$  donde (N-N) es una fenantrolina. Se obtuvo un valor de  $r = -0.95187$ .

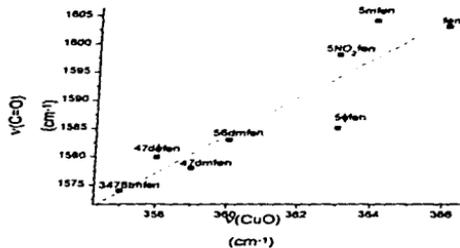


Fig. 3.2.39 Gráfica de  $\nu(\text{CuO})$  vs.  $\nu(\text{C-O})$  para los compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{mal})]$  donde (N-N) es una fenantrolina. Se obtuvo un coeficiente de correlación  $r = 0.95187$

Como puede observarse a partir de las gráficas antes mostradas, la banda de vibración  $\nu(\text{CuO})$  en los compuestos mixtos corresponde a la misma banda que la que se determinó para los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$  mientras que las bandas reportadas por Kwik y Ang no correlacionaron bien. Parece que también se han asignado equivocadamente las bandas de vibración  $\nu(\text{C-O})$ .

Para los valores utilizados en el presente trabajo se obtienen buenas correlaciones para las bandas de vibración  $\nu(\text{CuO})$  con los valores de  $\text{pK}_a$  de los donadores por nitrógeno en los compuestos mixtos de fórmula  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{mal})]$ . Para los compuestos mixtos con  $(\text{N-N}) = 4,7\text{d}\phi\text{fen}$  y  $5\text{NO}_2\text{fen}$  los valores obtenidos para la banda de vibración  $\nu(\text{CuO})$  son altos ( $358$  y  $363 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente) sin embargo no lo suficiente como para obtener una buena correlación en la gráfica de  $\nu(\text{CuO})$  vs.  $\text{pK}_a$ . Por esta razón se eliminaron de la gráfica. El hecho de que todos los valores de  $\nu(\text{CuO})$  si correlacionen con los valores para  $\nu(\text{C-O})$  y  $\nu(\text{C}=\text{O})$  hace pensar que estas bandas si son las representativas de la vibración  $\text{Cu-O}$  aún cuando para los otros compuestos mixtos se hayan obtenido los mayores desplazamientos con estos ligantes. Para la nueva banda que aparece en la región de  $320$  a  $430 \text{ cm}^{-1}$  se obtiene una muy buena correlación con los valores de  $\text{pK}_a$  sin embargo las correlaciones con las bandas  $\nu(\text{C-O})$  y  $\nu(\text{C}=\text{O})$  presentan algunos puntos que se desvían mucho del comportamiento lineal, por lo que las gráficas obtenidas no se incluyeron anteriormente.

A continuación se presenta una tabla en la que se comparan los desplazamientos más significativos obtenidos para los compuestos mixtos con el compuesto utilizado como referencia por poseer carácter  $\pi$  nulo, el compuesto  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{mal})]$ . La diferencia  $\Delta\nu$  está calculada de acuerdo con los valores obtenidos para  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{mal})]$ .

Compuesto	Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$\nu(\text{CuO})$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{CuO})$	$\Delta\nu$
$[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{mal})]$	349		313	
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{mal})]$	366	17	331	18
$[\text{Cu}(4,7\text{d}\phi\text{fen})(\text{mal})]$	359	10	320	7
$[\text{Cu}(5,6\text{dmfen})(\text{mal})]$	360	11	325	12
$[\text{Cu}(3,4,7,8\text{tmfen})(\text{mal})]$	357	8	318	5
$[\text{Cu}(4,7\text{d}\phi\text{fen})(\text{mal})]$	358	9	—	—
$[\text{Cu}(5\text{NO}_2\text{fen})(\text{mal})]$	363	14	347	34
$[\text{Cu}(5\text{mfen})(\text{mal})]$	364	15	332	19
$[\text{Cu}(5\phi\text{fen})(\text{mal})]$	363	14	330	17
$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{mal})]$	354	5	329	16
$[\text{Cu}(4,4'\text{dmbipi})(\text{mal})]$	364	15	319	6

Tabla 32.17. Compuestos mixtos de malonato que presentan el mayor desplazamiento de la banda  $\nu(\text{CuO})$

De acuerdo con los valores obtenidos para cada banda, el número de onda asignado a las vibraciones  $\nu(\text{CuO})$  aumenta dependiendo del donador por nitrógeno empleado conforme a la siguiente tendencia:

(a) Para la banda que aparece en  $362 \text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$  y en  $349 \text{ cm}^{-1}$  para el  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{mal})]$ , el compuesto con carácter  $\pi$  nulo:

$\text{fen} > 5\text{mfen} = 4,4'\text{dmbipi} > 5\text{NO}_2\text{fen} = 5\phi\text{fen} > 5,6\text{dmfen} > 4,7\text{dmfen} > 4,7\text{d}\phi\text{fen} > 3,4,7,8\text{tmfen} > \text{bipi} > \text{tmen}$ .

(b) Para la banda que aparece en  $313 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto con carácter  $\pi$  nulo, el  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{mal})]$  y que se encuentra ausente para  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$ :

$5\text{NO}_2\text{fen} > 5\text{mfen} > \text{fen} > 5\phi\text{fen} > \text{bipi} > 5,6\text{dmfen} > 4,7\text{dmfen} > 4,4'\text{dmbipi} > 3,4,7,8\text{tmfen} > \text{tmen}$ .

#### IV.- Conclusiones:

i.- Se sintetizaron en total 80 compuestos que fueron caracterizados todos con espectroscopia de infrarrojo. De estos compuestos se obtuvieron estructuras cristalinas de compuestos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{salal})]\text{NO}_3$  y  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{mal})]$ , con fenantrolinas sustituidas, 2,2'-bipiridina y 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina. Algunos de estos compuestos no se encuentran reportados en la literatura.

ii.- Los compuestos sintetizados de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(5\text{-X-sal})_2]$  se caracterizaron mediante análisis elemental, conductividad y sus espectros de infrarrojo tanto en el mediano como en el lejano. Ninguno de estos compuestos se encuentra reportado en la literatura.

iii.- Los compuestos sintetizados de la forma  $\text{K}_2[\text{M}(\text{mal})_2]$ , con  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  y  $\text{Zn}$ , se caracterizaron mediante análisis elemental, conductividad y sus espectros de infrarrojo tanto en el mediano como en el lejano.

iv.- Se determinaron las bandas de mayor carácter de vibración  $\nu(\text{CuO})$ ,  $\nu(\text{C-O})$  y  $\nu(\text{C=O})$  en los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(5\text{-X-sal})_2]$ . En particular, para el *his-salicilatocuprato(II)* de potasio se encontró que las principales bandas  $\nu(\text{CuO})$  están en 541 y 507  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-O})$  en 1362  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{C=O})$  en 1589 y 1580  $\text{cm}^{-1}$ .

v.- Se determinó la posición de la banda de mayor carácter  $\nu(\text{MO})$  en los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{M}(\text{mal})_2]$ , para  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  y  $\text{Zn}$  así como la posición de las bandas  $\nu(\text{C-O})$  y  $\nu(\text{C=O})$  para esta serie de compuestos. Las bandas de mayor carácter vibracional  $\nu(\text{MO})$  se encuentran en 326, 332, 339, 362 y 332  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  y  $\text{Zn}$ , respectivamente. Las bandas antes mencionadas siguen el orden establecido por la serie de Irving-Williams, *i.e.*,  $\nu(\text{MnO}) < \nu(\text{CoO}) < \nu(\text{NiO}) < \nu(\text{CuO}) > \nu(\text{ZnO})$ .

vi.- Para todos los compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{O-O})]\text{NO}_3$  en que el donador por oxígeno es acetilacetato y salicilaldehidato, se observa que los desplazamientos más considerables hacia una mayor energía de la banda de vibración  $\nu(\text{CuO})$  se dan con los donadores por nitrógeno 4,7d $\phi$ fen, 5NO<sub>2</sub>fen, fen, 5mfen y 5 $\phi$ fen, en cuanto a los donadores por nitrógeno de tipo fenantrolina se refiere y, para ambas series de compuestos mixtos, se obtuvo un desplazamiento a mayor energía con la 4,4'-dmbipi que con bipi.

Para los compuestos en estas dos series, también se observa que los desplazamientos más significativos se dan con el salicilaldehidato, obteniéndose desplazamientos muy pequeños, en relación con el ligante que posee carácter  $\pi$  nulo para la serie de los acetilacetatos.

vii.- Para todos los compuestos mixtos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{O-O})]$  en que el donador por oxígeno es oxalato, malonato o salicilato, se observa que los desplazamientos de las bandas de vibración  $\nu(\text{CuO})$  hacia una mayor energía se dan con los donadores por nitrógeno  $5\text{NO}_2\text{fen}$ ,  $5\phi\text{fen}$ ,  $5\text{mfen}$ ,  $\text{fen}$  y  $4,7\text{d}\phi\text{fen}$ , aunque este último se desplaza a una menor energía que la esperada en los compuestos con malonato; esto en cuanto a los donadores por nitrógeno de tipo fenantrolina se refiere. En el caso de las biperidinas, parece ser que se tienen desplazamientos a mayor energía en aquellos compuestos en que se tiene biperidina, más que en los compuestos con  $4,4'\text{dmbipi}$ , sin embargo no se pudieron determinar las bandas  $\nu(\text{CuO})$  en todos los casos para estos compuestos, por lo que no se puede concluir contundentemente al respecto. De todos estos compuestos, los mayores desplazamientos se obtuvieron para los compuestos mixtos en que el donador por oxígeno es oxalato y malonato.

viii.- Para los compuestos de la forma  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2]$  y  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$ , así como en los compuestos mixtos  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{ox})]$  y  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{mal})]$ , se observa que las bandas de vibración  $\nu(\text{CuO})$  aparecen a una mayor energía en los compuestos con oxalato que en los compuestos con malonato. En ambos casos se obtienen los mayores desplazamientos en cuanto al compuesto con carácter  $\pi$  nulo que con cualquiera de los otros compuestos mixtos.

ix.- Para los compuestos en que los donadores por oxígeno son salicialdehidato y salicilato, las bandas de mayor carácter de vibración  $\nu(\text{CuO})$  aparecen aproximadamente en la misma región, siendo las principales aquéllas en  $549$  y  $537 \text{ cm}^{-1}$  para el  $[\text{Cu}(\text{salal})_2]$  y en  $541$  y  $507 \text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{sal})_2]$ . El hecho de que las vibraciones  $\nu(\text{CuO})$  sean de mayor energía para el  $[\text{Cu}(\text{salal})_2]$  que para el  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{sal})_2]$  quizá se deba a que el primer compuesto formado es neutro mientras que el segundo es aniónico, aunque las diferencias son muy sutiles.

x.- En general puede decirse que en los compuestos mixtos sintetizados, ya sean de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{O-O})]\text{NO}_3$  o de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{O-O})]$  con (N-N) una fenantrolina, existe una tendencia lineal entre los valores de  $\text{pK}_a$  de las fenantrolinas y los valores de  $\nu(\text{CuO})$  de los compuestos mixtos, obteniéndose los mayores desplazamientos de las bandas de vibración  $\nu(\text{CuO})$  con las fenantrolinas más ácidas.

xi.- En general se observa que la presencia de un donador por nitrógeno que pueda formar enlaces  $\pi$  de retrodonación con el  $\text{Cu}^{2+}$ , como ocurre con las fenantrolinas y biperidinas, se refleja en un desplazamiento a mayor energía de la banda de vibración  $\nu(\text{CuO})$  en la mayoría de los compuestos mixtos. Esto concuerda con el incremento en las constantes de estabilidad de los compuestos mixtos de la misma forma en solución acuosa. Sin embargo, en cuanto a lo que el presente estudio se refiere, existe al menos un donador por nitrógeno en que los desplazamientos de la banda  $\nu(\text{CuO})$  fueron a una menor energía que los

obtenidos con el donador por nitrógeno que posea carácter  $\pi$  nulo. Dicho efecto se encontró de manera consistente con la 3,4,7,8tmfen en todos los compuestos mixtos, por lo que puede decirse que el desplazamiento de la banda  $\nu(\text{CuO})$  en los compuestos mixtos se encuentra estrechamente ligado a la acidez o basicidad del donador por nitrógeno de tipo diimina utilizado.

xii.- Por último, se presenta una tabla con las tendencias seguidas para los compuestos mixtos estudiados en que se muestran los donadores por nitrógeno de acuerdo con los desplazamientos en la(s) banda(s) de vibración  $\nu(\text{CuO})$  a una mayor energía:

Compuestos mixtos	Tendencia observada
[Cu(N-N)(acac)]NO <sub>2</sub>	4,4'dmbipi > 4,7døfen > 5øfen > 5mfen > fen > bipi > 5,6dmfen > 3,4,7,8tmfen > tmen
[Cu(N-N)(sala)]NO <sub>2</sub>	(a) 4,7døfen > 5NO <sub>2</sub> fen > fen > bipi > 5,6dmfen > tmen > 4,7dmfen > 3,4,7,8tmfen (b) 5øfen > 4,4'dmbipi > 5NO <sub>2</sub> fen > 4,7døfen > 5mfen > fen > bipi > tmen > 5,6dmfen > 4,7dmfen > 3,4,7,8tmfen
[Cu(N-N)(ox)]	(a) 5NO <sub>2</sub> fen > 5øfen > bipi > fen > 5mfen > tmen > 4,4'dmbipi > 4,7dmfen > 3,4,7,8tmfen > 5,6dmfen (b) bipi > 5NO <sub>2</sub> fen > 4,7døfen > 5øfen > 5mfen > 4,7dmfen > 3,4,7,8tmfen > 5,6dmfen > 4,4'dmbipi > tmen
[Cu(N-N)(sal)]	5NO <sub>2</sub> fen > 4,7døfen > fen > 5øfen > tmen > 5mfen > 4,7dmfen > 5,6dmfen > bipi > 3,4,7,8tmfen
[Cu(N-N)(mal)]	(a) fen > 5mfen > 4,4'dmbipi > 5NO <sub>2</sub> fen > 5øfen > 5,6dmfen > 4,7dmfen > 4,7døfen > 3,4,7,8tmfen > bipi > tmen (b) 5NO <sub>2</sub> fen > 5mfen > fen > 5øfen > bipi > 5,6dmfen > 4,7dmfen > 4,4'dmbipi > 3,4,7,8tmfen > tmen

#### V.- Referencias bibliográficas:

- 1.- Ruiz-Ramírez, L.; Gracia, I.; de la Rosa M. E.; Sumano, H.; Gómez C.; Arenas, F.; Gómez E.; Pimentel E.; y Cruces M.; *J. of Inorg. Biochem.*, **51** (1-2), 1993, p 250.
- 2.- Ruiz-Ramírez L.; Gómez Ruiz, C.; Gracia Mora, I. y de la Garza Salazar, J.; *Antineoplastic Activity *in vitro* of Castiopeninas I, II and III. New Coordination Compounds on Cervix Cancer, Based Metal Drugs*, 1996, en prensa.
- 3.- Ruiz-Ramírez L.; Gracia Mora, I.; Huerta, L.; Mayet, L.; y Lomeli C.; *Antineoplastic Activity *in vivo* of Castiopeninas I, II, III and IV. New Coordination Compounds on Murine Tumors, Based Metal Drugs*, 1996, en prensa.
- 4.- Sigel, H.; *IUPAC Coordination Chemistry*, **20**, 1980, pp. 27-43.
- 5.- Walker, A.; Sigel, H. y McCormick, D. B.; *Inorg. Chem.*, **11**(11), 1972, pp. 2756- 2763.
- 6.- Griesser, R. y Sigel, H.; *Inorg. Chem.*, **9**(5), 1969, pp. 1238-1243.
- 7.- Katel, P. J.; Patel, V. K. y Bhattacharya, P. K.; *Inorg. Chem.*, **21**, 1982, pp. 3163-3166.
- 8.- Amico, P.; Bonomo, R. P.; Cali, R.; Cucinotta, V.; Daniele, P. G.; Ostacoli, G. y Rizzarelli, E.; *Inorg. Chem.*, **28**, 1989, pp. 3555-3561.
- 9.- Sigel, H.; Huber, P. R.; Griesser, R. y Prijs, B.; *Inorg. Chem.*, **12**(5), 1973, pp.1198-1200.
- 10.- Huber, P. R.; Griesser, R. y Sigel, H.; *Inorg. Chem.*, **10**(5), 1971, pp.945-947.
- 11.- Harris, D. C. y Bertolucci, M. D.; *Symmetry and Spectroscopy An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*; Dover Publications, Inc., USA, 1978. pp. 93-117.
- 12.- Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, USA, 1986. pp. 230- 237, 244-248, 259-267.
- 13.- Nakamoto, K.; Udovich C. y Takemoto, J.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**(13), 1970, pp. 3973- 3976
- 14.- Nakamoto, K. y Martell, A. E.; *J. of Chem. Phys.*, **32**(2), 1960, pp. 588-597.
- 15.- Nakamoto, K.; McCarthy, P.; Ruby A., y Martell, A.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1960, pp. 1066-1069

- 16.- Thornton D. A.; *Coordination Chemistry Reviews*, **104**, 1990, pp. 173-249.
- 17.- Fujita, J.; Martell, A. y Nakamoto, K.; *Journal of Chem. Phys.*, **36**(2) 1962. pp. 324-331.
- 18.- Percy, G. y Thornton, D.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1973, pp. 2719-2726.
- 19.- Kwik W. y Ang, K.; *Aust. J. Chem.*, **31**, 1978, pp. 459-463.
- 20.- Kharitinov, G. V.; Kharitonova, R. I. y Maslennikova, T. I.; *Zh. Neorg. Khim.*, **24**(3), 1979, pp. 840-842.
- 21.- Yoshimura, Yoshitake; Oki, Hisaya; y Tsuchiya, Ryokichi; *Nippon Kagaku Kaishi*, **4**, 1979, pp.502-505.
- 22.- De Beukeler, S. y Desseyn, H.; *Spectrochimica Acta*, **50-A**(14), 1994, 2291-2309.
- 23.- Farago, M. E. y Amirhaeri, S.; *Inorganica Chimica Acta*, **81**, 1984, pp. 205-212.
- 24.- Schilt A. A. y Taylor, R. C.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 1959, pp. 211-221.
- 25.- Inskip, R.G.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1962, pp. 763-776.
- 26.- Meek, D. y Ehrhardt, S.; *Inorg. Chem.*, **4**(4), 1964, pp.584-587.
- 27.- Bellamy, L. J. y Branch, R. F.; *J. Chem. Soc.*, 1954, pp. 4491- 4494.
- 28.- Angelici, R. J.; *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, 2nd edition, W. B. Saunders Company, USA, 1977, pp. 18, 213.
- 29.- Fukuda, Y.; Shimura, A.; Mukaida, M.; Fujita, E. y Sone, K.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1974, pp. 1265-1270.
- 30.- Fukuda, Y. y Sone, K.; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **45**, 1972, pp. 465-469.
- 31.- Bennett, A. M. A.; Foulds, G. A.; Thornton, D. A. y Watkins, G. M.; *Spectrochimica Acta*, **46A**(1), 1990, pp. 13-22.
- 32.- Alvarez, S.; Julve, M. y Verdaguer, M.; *Inorg. Chem.*, **29**, 1990, pp. 4500-4507.
- 33.- Dubicki, L.; Harris, C. M.; Kokot, E. y Martin R. L.; *Inorg. Chem.*, **5**(1), 1966, pp. 93-99.

- 34.- Figgis, B. N. y Martin, D. J.; *Inorg. Chem.*, 5(1), 1966, pp.100-104.
- 35.- Fabretti, A.; Franchini, G. y Zannini, P.; *Inorganica Chimica Acta*, 105, 1985, pp. 187-191.
- 36.- Kotly and Sucha, *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood Series.
- 37.- Leipoldt, J. G. y Lamprecht, Steynberg. E. C.; *J. Organomet. Chem.*, 402, 1991, p. 259.
- 38.- Percy, G. C. y Thornton, D. C.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34, 1972, pp. 3369-3376.
- 39.- Percy, G. C. y Thornton, D. C.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34, 1972, pp. 3357-3367.
- 40.- Srivastava V. y Nigam, H. L.; *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 9, en *J. Electroanal. Chem.* 141, 1982, pp. 627-637.
- 41.- Srivastava V. y Nigam, H. L.; *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 9, en *J. Electroanal. Chem.* 141, 1982, pp. 639-644.
- 42.- Exner Otto; *Correlation Analysis of Chemical Data* ; Plenum Publishing Corporation, Czechoslovakia, 1988, pp.55-68, 139-159.
- 43.- Martell, A. E. y Smith, R. M.; *Critical Stability Constants Volume 5: First Supplement*, Plenum Press, USA, 1982, pp. 308, 309.

Apéndice I

A.I.1.- Datos cristalográficos del compuesto  $[\text{Cu}(\text{SNO}_2\text{fen})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabla 1. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del  $[\text{Cu}(\text{SNO}_2\text{fen})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Fórmula empírica	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{CuN}_3\text{O}_6$	
Masa molar	444.84	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0.71069 Å	
Sistema cristalino	MONOCLÍNICO	
Grupo espacial	$P2_1/c$	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 9.240(3)$ Å	$\alpha = 90.0(3)^\circ$
	$b = 15.628(4)$ Å	$\beta = 95.2(3)^\circ$
	$c = 12.047(5)$ Å	$\gamma = 90.0(3)^\circ$
Volumen	$1732.5(10)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad (calculada)	$1.705$ Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	$1.319$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	908	
Tamaño del cristal	$0.6 \times 0.12 \times 0.09$ mm	
Intervalo de $\theta$ para la colección de datos	$3.40$ a $27.73^\circ$	
Intervalo de los índices de Miller	$0 \leq h \leq 12, 0 \leq k \leq 20, -15 \leq l \leq 15$	
Reflexiones colectadas	4204	
Reflexiones independientes	3964 [ $R(\text{int}) = 0.0518$ ]	
Corrección de absorción	EMPIRICA	
Máx. y mín. de transmisión	$0.9999$ y $0.9779$	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en la matriz completa de $F^2$	
Datos/restricciones/parámetros	$2827 / 6 / 273$	
Bondad de ajuste sobre $F^2$	0.962	
Índices R finales [ $I - 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0490, wR2 = 0.1149$	
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.2023, wR2 = 0$	
Diferencia máxima de pico y valle	$0.582$ y $-0.584$ e. Å <sup>-1</sup>	

Tabla 2. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para  $[\text{Cu}(\text{SNO}_2\text{fen})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ . La  $U(\text{eq})$  se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado  $U_{ij}$ .

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cu(1)	669(1)	251(1)	2908(1)	35(1)
O(1W)	2397(7)	-50(5)	4238(5)	57(2)
N(1)	203(6)	1401(4)	3536(5)	35(1)
N(2)	1834(6)	1000(4)	1952(5)	35(1)
O(1)	-933(6)	-216(4)	3600(5)	52(1)
O(2)	1011(5)	-766(3)	2096(4)	45(1)
O(3)	-2540(6)	-1158(4)	3977(4)	50(1)
O(4)	640(6)	-2084(4)	1557(5)	61(2)
C(1)	-621(8)	1560(5)	4369(6)	44(2)
C(2)	-890(9)	2399(6)	4703(7)	52(2)
C(3)	-340(9)	3069(6)	4178(8)	50(2)
C(4)	519(8)	2911(5)	3293(6)	39(2)
C(5)	1125(9)	3565(6)	2654(7)	48(2)
C(6)	1946(9)	3351(5)	1828(7)	44(2)
C(7)	2283(8)	2490(5)	1526(6)	40(2)
C(8)	3161(8)	2216(6)	697(7)	46(2)
C(9)	3346(8)	1372(6)	524(6)	47(2)
C(10)	2675(8)	757(5)	1164(6)	40(2)
C(11)	1666(8)	1846(5)	2140(6)	34(2)
C(12)	787(8)	2063(4)	3020(6)	33(2)
C(13)	-1576(7)	-907(5)	3398(6)	34(2)
C(14)	-1252(9)	-1446(6)	2425(8)	59(3)
C(15)	254(8)	-1437(5)	2012(6)	37(2)
N(3)	2500(10)	4090(5)	1235(6)	61(2)
O(31)	1738(10)	4731(4)	1119(6)	87(2)
O(32)	3737(8)	4034(5)	927(6)	80(2)
O(2W)	6201(7)	1476(4)	8758(6)	59(2)
O(3W)	5248(8)	512(5)	6808(7)	85(2)

Tabla 3. Distancias de enlace seleccionadas [Å].

Cu(1)-O(1)	1.909(7)
Cu(1)-O(2)	1.908(7)
Cu(1)-N(1)	2.011(7)
Cu(1)-N(2)	2.021(8)
Cu(1)-O(1W)	2.208(9)
O(1W)-H(11W)	0.801(5)
O(1W)-H(12W)	0.800(3)
N(1)-C(1)	1.336(9)
N(1)-C(12)	1.345(9)
N(2)-C(10)	1.333(9)
N(2)-C(11)	1.353(9)
O(1)-C(13)	1.246(9)
O(2)-C(15)	1.259(9)
O(3)-C(13)	1.244(8)
O(4)-C(15)	1.219(9)
C(1)-C(2)	1.400(11)
C(1)-H(1)	0.93
C(2)-C(3)	1.346(12)
C(2)-H(2)	0.93
C(3)-C(4)	1.407(11)
C(3)-H(3)	0.93
C(4)-C(12)	1.392(10)
C(4)-C(5)	1.423(12)
C(5)-C(6)	1.347(12)
C(5)-H(5)	0.93
C(6)-C(7)	1.422(11)
C(6)-N(3)	1.473(11)
C(7)-C(11)	1.410(11)
C(7)-C(8)	1.413(11)
C(8)-C(9)	1.348(12)
C(8)-H(8)	0.93
C(9)-C(10)	1.410(11)
C(9)-H(9)	0.93
C(10)-H(10)	0.93
C(11)-C(12)	1.433(10)
C(13)-C(14)	1.495(11)
C(14)-C(15)	1.519(10)
C(14)-H(14A)	0.97
C(14)-H(14B)	0.97
N(3)-O(31)	1.225(10)
N(3)-O(32)	1.237(10)
O(2W)-H(21W)	0.87(4)
O(2W)-H(22W)	0.800(4)
O(3W)-H(31W)	1.02(7)
O(3W)-H(32W)	1.02(7)

Tabla 4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para  $[\text{Cu}(\text{SNO}_2\text{fen})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ . El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico es de la forma:  $-2\pi [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2hk a^* b^* U12]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	35(3)	31(3)	40(3)	-3(3)	17(3)	-2(3)
O(1W)	45(3)	79(5)	49(4)	-10(3)	12(3)	12(3)
N(1)	31(3)	36(3)	39(4)	-1(3)	8(3)	1(3)
N(2)	38(3)	32(3)	36(3)	-1(3)	14(3)	-3(3)
O(1)	53(3)	45(3)	64(4)	-22(3)	37(3)	-16(3)
O(2)	43(3)	38(3)	58(4)	-8(3)	30(3)	-7(3)
O(3)	46(3)	51(3)	56(3)	-2(3)	27(3)	-11(3)
O(4)	68(4)	41(3)	81(4)	-19(3)	48(4)	-6(3)
C(1)	36(4)	53(5)	43(5)	1(4)	11(4)	5(4)
C(2)	54(5)	49(5)	56(5)	-12(4)	16(4)	13(4)
C(3)	47(5)	41(5)	64(6)	-7(4)	11(4)	12(4)
C(4)	41(4)	31(4)	45(5)	-4(3)	-1(4)	0(3)
C(5)	46(5)	41(5)	56(5)	2(4)	-6(4)	1(4)
C(6)	44(5)	34(5)	53(5)	11(4)	-6(4)	-8(4)
C(7)	35(4)	41(4)	42(4)	8(4)	-2(3)	-6(4)
C(8)	38(5)	54(6)	47(5)	12(4)	5(4)	-7(4)
C(9)	43(4)	63(6)	38(4)	10(4)	13(4)	-2(4)
C(10)	42(4)	46(5)	35(4)	-4(4)	14(3)	3(4)
C(11)	32(4)	36(4)	33(4)	2(3)	0(3)	-2(3)
C(12)	29(4)	34(4)	36(4)	2(3)	1(3)	-2(3)
C(13)	25(4)	38(4)	39(4)	2(3)	11(3)	6(3)
C(14)	47(5)	57(6)	77(6)	-32(5)	28(5)	-14(5)
C(15)	45(4)	33(4)	36(4)	-1(3)	19(4)	0(4)
N(3)	67(6)	55(5)	66(5)	4(4)	2(4)	-16(5)
O(31)	126(6)	36(4)	98(5)	18(4)	9(5)	9(5)
O(32)	76(5)	74(5)	91(5)	14(4)	10(4)	-28(4)
O(2W)	7(4)	53(4)	82(5)	15(3)	24(3)	12(4)
O(3W)	74(5)	81(6)	104(6)	0(4)	29(4)	5(4)

Tabla 5. Coordenadas de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para  $[\text{Cu}(\text{ONO}_2)_2(\text{en})](\text{mal}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ .

	x	y	z	U(eq)
H(11W)	2508(117)	225(53)	4800(45)	77(8)
H(12W)	3135(57)	-251(61)	4054(77)	77(8)
H(1)	-1023(8)	1106(5)	4731(6)	77(8)
H(2)	-1454(9)	2494(6)	5293(7)	77(8)
H(3)	-524(9)	3626(6)	4396(8)	77(8)
H(5)	954(9)	4137(6)	2808(7)	77(8)
H(8)	3613(8)	2613(6)	270(7)	77(8)
H(9)	3923(8)	1193(6)	-26(6)	77(8)
H(10)	2818(8)	178(5)	1036(6)	77(8)
H(14A)	-1935(9)	-1283(6)	1802(8)	77(8)
H(14B)	-1468(9)	-2034(6)	2607(8)	77(8)
H(21W)	5820(108)	1989(22)	8729(79)	77(8)
H(22W)	7035(28)	1534(69)	8642(81)	77(8)
H(31W)	6009(135)	934(24)	6572(116)	77(8)
H(32W)	5117(126)	1130(47)	6548(114)	77(8)

A.1.2.- Datos cristalográficos del compuesto [Cu(5,6dmfen)(mal)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O

Tabla 1. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del [Cu(5,6dmfen)(mal)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O

Fórmula empírica	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> Cu N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
Masa molar	409.87	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0.71069 Å	
Sistema cristalino	Monoclinico	
Grupo espacial	C <sub>2h</sub>	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 24.772(2) Å b = 10.1650(10) Å c = 15.362(2) Å	α = 90.000(10)° β = 120.680(10)° γ = 90.000(10)°
Volumen	3326.8(6) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.637 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	1.352 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1688	
Tamaño del cristal	0.43 x 0.37 x 0.33 mm	
Intervalo de θ para colección de datos	2.22 a 30.41°	
Intervalo de los índices de Miller	-30° < h < 35, 0° < k < 14, -21° < l < 0	
Reflexiones colectadas	5208	
Reflexiones independientes	5033 [R(int) = 0.0146]	
Corrección de absorción	semi-empírica de barridos-ω	
Máx. y mín. de transmisión	0.9999 y 0.9372	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en la matriz completa de F <sup>2</sup>	
Datos/restricciones / parámetros	5033 / 0 / 252	
Bondad de ajuste en I <sup>-2</sup>	1.076	
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0840	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0528, wR2 = 0.0936	
Coefficiente de extinción	0.0021(2)	
Diferencia máxima de pico y valle	0.621 y -0.599 e Å <sup>-3</sup>	

Tabla 2. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para  $[\text{Cu}(5,6\text{drmfen})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . La  $U(\text{eq})$  se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado  $U_{ij}$ .

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	3827(1)	3892(1)	6028(1)	30(1)
O(1W)	3277(1)	3755(2)	4309(1)	42(1)
O(1)	3158(1)	3369(1)	6254(1)	41(1)
O(2)	3737(1)	5737(1)	6172(1)	41(1)
O(3)	2296(1)	3720(1)	6306(1)	42(1)
O(4)	3276(1)	7396(1)	6444(2)	57(1)
N(1)	4110(1)	2013(1)	6162(1)	29(1)
N(2)	4684(1)	4198(1)	6195(1)	29(1)
C(1)	3804(1)	942(2)	6155(1)	35(1)
C(2)	4038(1)	-313(2)	6181(1)	39(1)
C(3)	4600(1)	-458(2)	6225(1)	37(1)
C(4)	4945(1)	656(2)	6244(1)	30(1)
C(5)	5543(1)	606(2)	6289(1)	32(1)
C(6)	5843(1)	1745(2)	6310(1)	33(1)
C(7)	5566(1)	3008(2)	6286(1)	30(1)
C(8)	5844(1)	4236(2)	6328(1)	37(1)
C(9)	5551(1)	5378(2)	6319(2)	40(1)
C(10)	4967(1)	5329(2)	6250(1)	36(1)
C(11)	4980(1)	3065(2)	6224(1)	27(1)
C(12)	4671(1)	1872(2)	6207(1)	27(1)
C(13)	6469(1)	1755(2)	6379(2)	48(1)
C(14)	5816(1)	-743(2)	6335(2)	43(1)
C(15)	2713(1)	4100(2)	6142(1)	31(1)
C(16)	2666(1)	5480(2)	5731(2)	46(1)
C(17)	3270(1)	6267(2)	6165(1)	34(1)
O(2W)	7454(1)	9203(2)	8261(1)	57(1)

Tabla 3. Distancias de enlace seleccionadas [ $\text{\AA}$ ] para  $[\text{Cu}(5,6\text{dmfen})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ .

Cu(1)-O(2)	1.9151(14)
Cu(1)-O(1)	1.9343(12)
Cu(1)-N(1)	2.0082(14)
Cu(1)-N(2)	2.0282(14)
Cu(1)-O(1W)	2.275(2)

Tabla 4. Parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para  $[\text{Cu}(5,6\text{dmfen})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ . El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico es de la forma:  $-2\pi^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	26(1)	27(1)	40(1)	0(1)	20(1)	-1(1)
O(1W)	40(1)	35(1)	42(1)	1(1)	16(1)	-4(1)
O(1)	39(1)	33(1)	63(1)	7(1)	36(1)	2(1)
O(2)	35(1)	31(1)	66(1)	-6(1)	32(1)	-4(1)
O(3)	40(1)	41(1)	59(1)	-5(1)	35(1)	-8(1)
O(4)	62(1)	31(1)	103(1)	-15(1)	60(1)	-8(1)
N(1)	25(1)	30(1)	34(1)	1(1)	15(1)	-2(1)
N(2)	26(1)	27(1)	36(1)	0(1)	17(1)	-1(1)
C(1)	30(1)	34(1)	40(1)	0(1)	18(1)	-7(1)
C(2)	39(1)	31(1)	44(1)	1(1)	19(1)	-8(1)
C(3)	41(1)	28(1)	39(1)	1(1)	18(1)	-1(1)
C(4)	30(1)	28(1)	28(1)	1(1)	12(1)	1(1)
C(5)	30(1)	35(1)	31(1)	0(1)	14(1)	6(1)
C(6)	27(1)	39(1)	33(1)	0(1)	16(1)	3(1)
C(7)	24(1)	35(1)	31(1)	-1(1)	15(1)	-2(1)
C(8)	29(1)	41(1)	43(1)	1(1)	20(1)	-6(1)
C(9)	36(1)	33(1)	50(1)	0(1)	22(1)	-10(1)
C(10)	36(1)	27(1)	45(1)	-1(1)	21(1)	-3(1)
C(11)	25(1)	28(1)	29(1)	0(1)	14(1)	-1(1)
C(12)	24(1)	28(1)	28(1)	1(1)	13(1)	-1(1)
C(13)	34(1)	51(1)	67(1)	-4(1)	31(1)	2(1)
C(14)	41(1)	38(1)	48(1)	2(1)	21(1)	11(1)
C(15)	29(1)	32(1)	38(1)	-4(1)	20(1)	-5(1)
C(16)	32(1)	34(1)	75(1)	6(1)	30(1)	2(1)
C(17)	36(1)	28(1)	48(1)	0(1)	28(1)	-2(1)
O(2W)	69(1)	54(1)	50(1)	-11(1)	33(1)	-24(1)

Tabla 5. Coordenadas de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para  $[\text{Cu}(5,6\text{dmfen})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

	x	y	z	U(eq)
H(12W)	3059(14)	4282(30)	4062(21)	58(4)
H(11W)	3100(13)	3108(30)	4095(20)	58(4)
H(1)	3424(1)	1029(2)	6133(1)	62(2)
H(2)	3813(1)	-1051(2)	6169(1)	62(2)
H(3)	4756(1)	-1296(2)	6242(1)	62(2)
H(8)	6230(1)	4268(2)	6362(1)	62(2)
H(9)	5739(1)	6185(2)	6337(2)	62(2)
H(10)	-4770(1)	6113(2)	6242(1)	62(2)
H(13A)	6454(2)	2343(12)	5879(8)	62(2)
H(13B)	6567(4)	883(4)	6261(12)	62(2)
H(13C)	6785(1)	2044(15)	7041(4)	62(2)
H(14A)	5969(7)	-1116(7)	6994(4)	62(2)
H(14B)	6156(5)	-665(3)	6207(12)	62(2)
H(14C)	5497(2)	-1302(5)	5832(8)	62(2)
H(16A)	2372(1)	5974(2)	5845(2)	62(2)
H(16B)	2487(1)	5416(2)	5005(2)	62(2)
H(21W)	7294(13)	8610(30)	8396(21)	58(4)
H(22W)	7407(14)	9091(28)	7758(23)	58(4)

**A.I.3.- Datos cristalográficos del compuesto [Cu(bipi)(mal)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O.**

**Tabla 1. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del [Cu(bipi)(mal)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O.**

Fórmula empírica	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Masa molar	357.80
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71069 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria	a = 7.1260(10) Å    α = 105.880(10)° b = 10.4010(10) Å    β = 104.520(10)° c = 10.6920(10) Å    γ = 105.180(10)° 689.84(15) Å <sup>3</sup>
Volumen	
Z	2
Densidad (calculada)	1.723 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	1.616 mm <sup>-1</sup>
F(000)	366
Tamaño del cristal	0.32 x 0.21 x 0.15 mm
Intervalo de θ para la colección de datos	2.18 a 30.41 °
Intervalo de rangos de los índices de Miller	-10° < h° < 0, -14° < k° < 14, -14° < l° < 15
Reflexiones colectadas	4482
Reflexiones independientes	4175 [R(int) = 0.0143]
Corrección de absorción	Semiempírica de ψ-barridos
Máx. y mín. de transmisión	0.9999 y 0.9833
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en la matriz completa de F <sup>2</sup>
Datos / restricciones / parámetros	4175 / 4 / 214
Bondad de ajuste en R <sup>2</sup>	1.056
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0737
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0890
Coefficiente de extinción	0.055(3)
Diferencia máxima de pico y valle	0.397 y -0.500 e Å <sup>-3</sup>

Tabla 2. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . La  $U(\text{eq})$  se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado  $U_{ij}$ .

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cu(1)	2411(1)	6431(1)	1638(1)	31(1)
O(1)	2105(2)	5312(1)	-225(1)	34(1)
O(2)	2084(2)	8023(1)	1141(1)	39(1)
O(3)	2511(2)	5155(1)	-2236(1)	38(1)
O(4)	2368(2)	9370(2)	-115(2)	47(1)
N(1)	2417(2)	7381(2)	3540(1)	30(1)
N(2)	2395(2)	4840(1)	2346(1)	26(1)
C(1)	2447(3)	8712(2)	4066(2)	39(1)
C(2)	2476(4)	9300(2)	5398(2)	47(1)
C(3)	2499(4)	8479(2)	6220(2)	45(1)
C(4)	2481(3)	7099(2)	5686(2)	38(1)
C(5)	2425(2)	6580(2)	4336(2)	27(1)
C(6)	2404(2)	5130(2)	3655(2)	26(1)
C(7)	2407(3)	4136(2)	4292(2)	35(1)
C(8)	2397(3)	2810(2)	3546(2)	39(1)
C(9)	2384(3)	2513(2)	2202(2)	36(1)
C(10)	2396(3)	3560(2)	1638(2)	30(1)
C(11)	2690(2)	5871(2)	-1053(2)	27(1)
C(12)	3705(3)	7490(2)	-549(2)	32(1)
C(13)	2639(3)	8365(2)	185(2)	29(1)
O(1W)	6313(2)	7241(2)	2560(2)	45(1)
O(2W)	1073(2)	914(2)	8339(2)	45(1)

Tabla 3. Distancias de enlace seleccionadas [Å] para [Cu(bipi)(mal)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O.

---

Cu(1)-O(2)	1.9240(12)
Cu(1)-O(1)	1.9369(12)
Cu(1)-N(2)	1.9977(13)
Cu(1)-N(1)	2.0009(13)
Cu(1)-O(1W)	2.521(1)
O(2)-Cu(1)-O(1)	93.17(5)
O(2)-Cu(1)-N(2)	169.34(5)
O(1)-Cu(1)-N(2)	94.49(5)
O(2)-Cu(1)-N(1)	90.67(5)
O(1)-Cu(1)-N(1)	172.70(5)
N(2)-Cu(1)-N(1)	80.95(5)

---

Tabla 4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico es de la forma:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12 ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	53(1)	28(1)	24(1)	14(1)	21(1)	22(1)
Ox(1)	54(1)	28(1)	28(1)	13(1)	22(1)	16(1)
Ox(2)	65(1)	39(1)	39(1)	23(1)	33(1)	34(1)
Ox(3)	59(1)	35(1)	26(1)	12(1)	21(1)	21(1)
Ox(4)	61(1)	41(1)	58(1)	33(1)	26(1)	28(1)
N(1)	41(1)	29(1)	25(1)	10(1)	15(1)	16(1)
N(2)	31(1)	26(1)	24(1)	10(1)	13(1)	12(1)
C(1)	58(1)	32(1)	33(1)	12(1)	19(1)	24(1)
C(2)	69(1)	40(1)	36(1)	7(1)	21(1)	30(1)
C(3)	65(1)	50(1)	28(1)	9(1)	23(1)	30(1)
C(4)	51(1)	45(1)	27(1)	16(1)	19(1)	24(1)
C(5)	30(1)	31(1)	25(1)	11(1)	13(1)	13(1)
C(6)	28(1)	28(1)	25(1)	11(1)	11(1)	11(1)
C(7)	44(1)	37(1)	32(1)	19(1)	17(1)	15(1)
C(8)	47(1)	34(1)	47(1)	24(1)	20(1)	17(1)
C(9)	38(1)	26(1)	45(1)	13(1)	16(1)	13(1)
C(10)	34(1)	27(1)	31(1)	10(1)	14(1)	12(1)
C(11)	33(1)	30(1)	24(1)	12(1)	15(1)	16(1)
C(12)	41(1)	30(1)	31(1)	13(1)	20(1)	12(1)
C(13)	35(1)	28(1)	28(1)	13(1)	11(1)	13(1)
Ox(1W)	52(1)	35(1)	59(1)	20(1)	31(1)	21(1)
Ox(2W)	54(1)	50(1)	55(1)	33(1)	31(1)	31(1)

**Tabla 5. Coordenadas de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .**

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2448(3)	9264(2)	3513(2)	45(2)
H(2)	2481(4)	10226(2)	5736(2)	45(2)
H(3)	2526(4)	8849(2)	7123(2)	45(2)
H(4)	2506(3)	6534(2)	6226(2)	45(2)
H(7)	2416(3)	4351(2)	5197(2)	45(2)
H(8)	2398(3)	2124(2)	3950(2)	45(2)
H(9)	2369(3)	1627(2)	1689(2)	45(2)
H(10)	2404(3)	3370(2)	738(2)	45(2)
H(12A)	5110(3)	7762(2)	76(2)	45(2)
H(12B)	3802(3)	7749(2)	-1342(2)	45(2)
H(11W)	7096(32)	7785(22)	2360(26)	53(4)
H(12W)	6701(38)	6582(18)	2493(27)	53(4)
H(21W)	151(27)	1126(27)	8525(26)	53(4)
H(22W)	1414(38)	430(23)	8749(24)	53(4)

**A.1.4.- Datos cristalográficos del compuesto for [Cu(4,4'dmbipi)(mal)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O**

**Tabla 1. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del [Cu(4,4'dmbipi)(mal)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O.**

Fórmula empírica	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> Cu N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
Masa molar	403.87	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0.71069 Å	
Sistema cristalo	Ortorómbico	
Grupo espacial	P n n 21	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 6.9780(10) Å	α = 90.0(3)°
	b = 13.9960(10) Å	β = 90.0(3)°
	c = 17.136(2) Å	γ = 90.0(3)°
	1675.5(3) Å <sup>3</sup>	
Volumen	4	
Z	1.601 Mg/m <sup>3</sup>	
Densidad (calculada)	1.344 mm <sup>-1</sup>	
Coefficiente de absorción	836	
F(000)	0.35 ± 0.15 × 0.10 mm	
Tamaño del cristal	2.37 × 30.41°	
Intervalo de θ para la colección de datos	-9° < h < 0, -19° < k < 0, 0° < l < 24	
Intervalo de rangos de los índices de Miller	2608	
Reflexiones colectadas	2608 [R(int) = 0.0000]	
Reflexiones independientes	Semiempírica de ψ-barridos	
Corrección de absorción	0.9999 y 0.9387	
Máx. y mín. de transmisión	Mínimos cuadrados en la matriz completa de F <sup>2</sup>	
Método de refinamiento	2608 / 7 / 250	
Datos / restricciones / parámetros	0.923	
Bondad de ajuste en F <sup>2</sup>	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0828	
Índices R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0.1303, wR2 = 0.1001	
Índices R (todos los datos)	-0.02(2)	
Parámetros estructural absoluto	0.530 y -0.435 e.Å <sup>-3</sup>	
Diferencia máxima de pico y valle		

**Tabla 2.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) para  $[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La  $U(\text{eq})$  se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado  $U_{ij}$ .

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cu(1)	1577(1)	149(1)	-3(1)	27(1)
Ox(1W)	4864(5)	20(2)	-16(7)	35(1)
Ox(1)	1031(15)	-770(7)	811(5)	36(2)
Ox(2)	950(15)	-771(7)	-803(6)	35(2)
Ox(3)	793(15)	-2241(6)	1256(5)	40(3)
Ox(4)	858(14)	-2266(6)	-1223(5)	38(2)
N(1)	1467(17)	1216(9)	743(5)	26(2)
N(2)	1555(17)	1253(9)	-771(6)	27(2)
C(1)	1517(18)	1189(9)	1577(6)	33(3)
C(2)	1478(21)	2001(10)	2004(7)	35(3)
C(3)	1447(18)	2864(8)	1656(8)	37(3)
C(4)	1444(14)	2936(9)	913(7)	20(2)
C(5)	1509(20)	2173(9)	436(7)	27(3)
C(6)	1515(19)	2067(8)	-435(5)	21(2)
C(7)	1552(18)	2923(11)	-854(8)	37(3)
C(8)	1525(17)	2867(8)	-1714(5)	25(2)
C(9)	1470(22)	1917(10)	-2023(7)	32(3)
C(10)	1463(20)	1154(8)	-1494(7)	35(3)
C(11)	1422(21)	3736(11)	2183(7)	37(3)
C(12)	1529(20)	3727(9)	-2236(7)	41(3)
C(13)	1243(19)	-1686(10)	770(6)	26(2)
C(14)	2304(6)	-2013(2)	1(9)	28(1)
C(15)	1393(17)	-1682(8)	-701(7)	27(3)
Ox(2W)	6860(15)	-854(9)	1158(8)	45(3)
Ox(3W)	1877(15)	5837(9)	8800(7)	44(3)

Tabla 3. Distancias de enlace seleccionadas [ $\text{\AA}$ ] para  $[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Cu(1)-O(1)	1.936(11)
Cu(1)-O(2)	1.933(12)
Cu(1)-N(1)	1.967(13)
Cu(1)-N(2)	2.030(13)
Cu(1)-O(1W)	2.301(4)
O(3W)-H(31W)	0.800(12)
O(3W)-H(32W)	0.797(12)

**Tabla 4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para  $[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico es de la forma:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$**

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	34(1)	18(1)	29(1)	0(1)	-3(1)	1(1)
O(1W)	34(2)	33(2)	38(2)	3(6)	2(6)	3(1)
O(1)	57(6)	19(4)	32(5)	-4(4)	5(5)	2(4)
O(2)	45(6)	21(5)	38(5)	-4(5)	-10(5)	-2(5)
O(3)	64(7)	24(5)	32(5)	1(4)	21(4)	-4(4)
O(4)	50(6)	30(5)	34(5)	-9(4)	0(4)	-4(4)
N(1)	33(5)	21(4)	23(4)	10(4)	-4(4)	3(4)
N(2)	35(5)	19(4)	28(4)	5(4)	0(4)	-1(4)
C(11)	43(6)	40(6)	17(4)	14(4)	-2(4)	-12(5)
C(2)	46(7)	35(5)	25(5)	-3(4)	-6(5)	2(5)
C(3)	26(5)	22(5)	63(7)	-11(4)	-8(5)	7(4)
C(4)	19(5)	17(5)	23(5)	-7(4)	-8(3)	3(4)
C(5)	22(5)	21(4)	39(5)	17(3)	-5(4)	5(3)
C(6)	34(5)	11(3)	18(3)	7(3)	-9(4)	0(3)
C(7)	53(8)	29(7)	29(5)	-11(4)	-13(5)	5(5)
C(8)	36(6)	32(5)	5(3)	-4(3)	-6(4)	-2(5)
C(9)	47(6)	26(5)	22(4)	-12(4)	-1(5)	0(5)
C(10)	54(8)	17(5)	35(5)	6(4)	3(5)	12(5)
C(11)	51(6)	37(6)	23(4)	-4(4)	-10(5)	6(5)
C(12)	56(7)	30(5)	37(5)	11(4)	-14(5)	-6(6)
C(13)	31(5)	33(5)	13(3)	-8(4)	6(3)	6(4)
C(14)	36(2)	22(2)	26(2)	-2(7)	-16(6)	1(2)
C(15)	28(5)	15(4)	37(6)	-9(4)	7(4)	-8(4)
O(2W)	48(7)	31(5)	57(6)	-3(5)	0(5)	12(5)
O(3W)	55(8)	30(5)	48(5)	2(5)	-7(5)	-5(5)

Tabla 5. Coordenadas de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para  $[\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipi})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

	x	y	z	U(eq)
H(11W)	4578(137)	-97(65)	-458(22)	49(11)
H(12W)	5778(121)	-288(52)	280(26)	49(11)
H(1)	1577(18)	602(9)	1830(6)	43(6)
H(2)	1473(21)	1963(10)	2545(7)	43(6)
H(4)	1395(14)	3542(9)	693(7)	43(6)
H(7)	1591(18)	3510(11)	-599(8)	43(6)
H(9)	1439(22)	1809(10)	-2558(7)	43(6)
H(10)	1385(20)	537(8)	-1692(7)	43(6)
H(11A)	691(73)	4235(17)	1941(17)	54(9)
H(11B)	2711(21)	3952(28)	2268(29)	54(9)
H(11C)	849(81)	3571(14)	2674(14)	54(9)
H(12A)	262(27)	3829(25)	-2438(26)	54(9)
H(12B)	2403(62)	3624(18)	-2660(18)	54(9)
H(12C)	1924(76)	4278(12)	-1944(10)	54(9)
H(14A)	3610(6)	-1777(2)	14(9)	33(7)
H(14B)	2358(6)	-2706(2)	-9(9)	33(7)
H(21W)	7941(72)	-966(128)	1036(109)	49(11)
H(22W)	6624(127)	-1192(55)	1521(39)	49(11)
H(31W)	1529(122)	6327(41)	8991(54)	49(11)
H(32W)	2980(71)	5823(133)	8920(100)	49(11)

## Apéndice II

### Parte experimental:

- Todos los reactivos utilizados para las síntesis de los compuestos en el presente trabajo fueron Sigma-Aldrich.
- Los espectros en el infrarrojo mediano y lejano se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet 740 con transformadas de Fourier en pastillas de KBr para el mediano y en pastillas de polietileno para el lejano. El error en reproducibilidad de las bandas M-O es menor a  $1\text{ cm}^{-1}$ .
- Las conductividades se midieron utilizando un puente de conductividad YSI.
- Los análisis elementales obtenidos para ciertos compuestos fueron realizados por los laboratorios de Desert Analytics.

#### A. II.1.1.- Bis quelatos de los donadores por nitrógeno:

A.II.1.1.- Compuestos de la forma  $[\text{Cu}(\text{N-N})_2](\text{NO}_3)_2$ , en que (N-N) es una fenantrolina o una biperidina:

La síntesis de los bis quelatos de los donadores por nitrógeno se llevó a cabo como se describe a continuación. A 2.5 mL de una solución de concentración 0.1M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  se agregaron, disueltos en etanol, 0.5 mmol de la fenantrolina o biperidina utilizada. En algunos casos (aquellos en que la fenantrolina se encuentra muy sustituida) el producto precipitó y el polvo obtenido se filtró y se lavó con agua. En los casos en que no se obtuvo un producto precipitado, la solución se dejó en reposo hasta la aparición de cristales muy finos que se filtraron y se lavaron con agua. La fórmula general de estos compuestos es  $[\text{Cu}(\text{N-N})_2](\text{NO}_3)_2$  donde (N-N) es un donador por nitrógeno.

#### A.II.1.2.- Síntesis de $[\text{Cu}(\text{tmen})-\mu(\text{OH})_2-\text{Cu}(\text{tmen})](\text{NO}_3)_2$ :

A 1 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.2416 g.) disuelta en metanol, se agregó un exceso de tmen (3mmol  $\approx$  0.5 mL). La solución de color azul intenso obtenida se evaporó en el rotavapor hasta sequedad. El compuesto azul intenso obtenido se lavó con etanol repetidas veces y se secó al vacío.

#### A.II.2.- Bis quelatos de los donadores por oxígeno:

A.II.2.1.- Síntesis de los bis quelatos de donadores por oxígeno de la forma  $[\text{Cu}(\text{O-O})_2]$ :

A 5 mL de una solución de concentración 0.1 M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  se agregaron 10 mL de una solución de concentración 0.1 M del donador por oxígeno (O-O). La solución obtenida se neutralizó con  $\text{NH}_3$  acuoso (1:5) hasta la formación de un precipitado que corresponde al compuesto neutro  $[\text{Cu}(\text{O-O})_2]$ . El precipitado obtenido se filtró, se lavó con agua y se secó al vacío.

#### A.II.2.2.- *Bis-oxalatocuprato(II)* de potasio:

A 5 mL de una solución 0.1 M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  se agregó 1 mmol de oxalato de potasio ( $\text{K}_2\text{ox}$ ) disuelta en agua. Se formó un precipitado azul claro que se redisolvió al agregar  $\text{NH}_3$  acuoso. La solución azul obtenida se concentró con calor y se dejó reposando. Al cabo de los días se obtuvo una mezcla de productos, un polvo blanco muy insoluble y cristales que aparecieron tiempo después. Ambos se filtraron y se redisolvieron los cristales en agua para separarlos del producto insoluble. La solución obtenida de redisolver los cristales se dejó en reposo hasta la formación, nuevamente, de cristales que se filtraron y secaron al vacío.

#### A.II.2.3.- *Bis-malonatocuprato(II)* de potasio:

Se disolvieron 0.5 mmol  $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en etanol. A esta solución se agregó, con agitación, 1 mmol de ácido malónico ( $\text{H}_2\text{mal}$ ) disuelta en etanol. La solución resultante se neutralizó con 2 mmol de KOH disueltas en etanol. El polvo precipitado, de color azul, se filtró, se lavó con etanol y se secó al vacío.

#### A.II.2.4.- *Bis-salicilatocuprato(II)* de potasio:

Se disolvieron 0.5 mmol de  $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en etanol y a la solución resultante se agregó 1 mmol de ácido salicílico ( $\text{H}_2\text{sal}$ ) disuelta en etanol. A la solución verde obtenida se agregó, lentamente y con agitación, un considerable exceso de una solución saturada de KOH disuelto en etanol hasta la aparición de un precipitado azul verdoso, sumamente insoluble en etanol, que se filtró al vacío, se lavó repetidas veces con etanol y se secó al vacío.

#### A.II.3.- *Compuestos mixtos de acetilacetonato:*

##### A.II.3.1.- *Compuestos de la forma $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{O-O})]\text{NO}_3$ :*

Los compuestos de acetilacetonato se sintetizaron, de manera general, como se indica a continuación. Para cada compuesto se tomaron 2.5 mL de una solución 0.1 M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . A ésta se agregaron lentamente y con agitación 2.5 mL de una solución 0.1 M de  $\text{acacH}$ . La solución verde obtenida se neutralizó con  $\text{NH}_3$  acuoso (1:5) hasta la aparición de un precipitado azul correspondiente a  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . A esta mezcla se agregaron 0.25 mmol de la fenantrolina o bipyridina correspondiente disuelta en etanol. La solución azul obtenida se dejó reposando hasta que se formaron cristales que se filtraron y secaron al vacío. La fórmula general de los compuestos mixtos de acetilacetonato es  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{acac})]\text{NO}_3$ , donde (N-N) es el donador por nitrógeno. Mediante la técnica antes descrita fue imposible aislar los compuestos en que (N-N) es 5NO<sub>2</sub>fen, 5φfen y tmen.

#### A.II.3.2.- Síntesis de $[\text{Cu}(\text{5NO}_2\text{fen})(\text{acac})]\text{NO}_3$ y $[\text{Cu}(\text{5}\phi\text{fen})(\text{acac})]\text{NO}_3$ :

A 2.5 mL de una solución 0.1 M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  se agregaron, con agitación, 2.5 mL de una solución 0.1 M de acacII. La solución obtenida se neutralizó con  $\text{NH}_3$  acuoso (1:5) hasta la aparición de un precipitado azul que corresponde al  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . A esta mezcla se agregaron 0.25 mmol de la fenantrolina correspondiente disuelta en etanol. El precipitado azul se redisolvió y la solución resultante se evaporó hasta sequedad en el rotavapor. El precipitado obtenido se lavó con etanol y con agua y se secó al vacío.

#### A.II.3.3.- Síntesis de $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})]\text{NO}_3$ :

A 1.2 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (aprox. 5 mmol) disueltos en etanol se agregaron 0.5 mL de acacII (aprox. 5 mmol) y a la solución verde formada se agregaron 0.75 mL de tmen (aprox. 5 mmol). Se formó un precipitado azul intenso que se redisolvió al neutralizar con 0.28 g (aprox 5 mmol) de KOH disuelto en etanol. Al redisolverse el precipitado azul, se obtiene, a su vez, un precipitado blanco cristalino que corresponde a  $\text{KNO}_3$  (insoluble en etanol). La mezcla anterior se filtró obteniéndose un sólido blanco cristalino ( $\text{KNO}_3$ ) y el filtrado de color azul intenso se llevó a sequedad en el rotavapor. El sólido azul intenso obtenido se encontraba contaminado con  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  por lo que se disolvió en agua y la solución se filtró obteniéndose un sólido muy insoluble,  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , y un filtrado azul intenso que se evaporó, y se recrystalizó de etanol.

#### A.II.4.- Compuestos mixtos de salicilaldehidato:

##### A.II.4.1.- Compuestos de la forma $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{O-O})]\text{NO}_3$ :

Los compuestos mixtos de salicilaldehidato se obtuvieron como se indica a continuación. A 2.5 mL de una solución de concentración 0.1 M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  se agregaron 2.5 mL de una solución 0.1 M de salicilaldehído (salalII). La solución verde resultante, se neutralizó con  $\text{NH}_3$  acuoso (1:5) hasta la formación de una precipitado verde muy insoluble que corresponde a  $[\text{Cu}(\text{salal})_2]$ . A esta mezcla se agregaron, con agitación constante, 0.25 mmol de la fenantrolina o bipyridina correspondiente disuelta en etanol. El precipitado verde se redisolvió y la solución resultante se dejó en reposo hasta la formación de cristales que se filtraron y secaron al vacío o, en algunos casos, hasta la formación de un precipitado que se filtró al vacío, se lavó con agua y se secó al vacío. Los compuestos mixtos de salicilaldehidato tienen fórmula general  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{salal})]\text{NO}_3$ , donde (N-N) es un donador por nitrógeno. Mediante la técnica antes descrita fue imposible aislar los compuestos en que (N-N) es  $5\text{NO}_2\text{fen}$ ,  $5\phi\text{fen}$  y tmen.

#### **A.II.4.2.- Síntesis de $[Cu(5NO_2fen)(salal)]NO_3$ y $[Cu(5\phi fen)(salal)]NO_3$ :**

A 2.5 mL de una solución 0.1 M de  $Cu(NO_3)_2$  se agregaron, con agitación, 2.5 mL de una solución 0.1 M de salalH. La solución obtenida se neutralizó con  $NH_3$  acuoso (1:5) hasta la aparición de un precipitado verde que corresponde al  $[Cu(salal)_2]$ . A esta mezcla se agregaron 0.25 mmol de la fenantrolina correspondiente disuelta en etanol. El precipitado azul se redisolvió y la solución resultante se evaporó hasta sequedad en el rotavapor. El precipitado obtenido se lavó con etanol y con agua y se secó al vacío.

#### **A.II.4.3.- Síntesis de $[Cu(tmen)(salal)]NO_3$ :**

A 1.2 g de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (aprox. 5 mmol) disueltos en etanol se agregaron 0.5 mL de salalH (aprox. 5 mmol) y a la solución verde formada se agregaron 0.75 mL de tmen (aprox. 5 mmol). La solución verde se tornó azul intenso y se neutralizó con 0.28 g (aprox. 5 mmol) de KOH disuelto en etanol obteniéndose una solución verde y un precipitado. La mezcla anterior se filtró obteniéndose un sólido blanco cristalino ( $KNO_3$ ) y uno azul intenso. El filtrado se evaporó en el rotavapor hasta sequedad y se obtuvo un aceite verde que precipitó al raspar con una espátula. El precipitado verde se lavó repetidas veces con éter etílico para remover el exceso de salicilaldehído y de  $[Cu(salal)_2]$ .

#### **A.II.5.- Compuestos mixtos de oxalato:**

Se suspendieron 0.25 mmol del compuesto  $[Cu(ox)]_2$ , en agua y a esta mezcla se agregaron, con agitación, 0.25 mmol de la fenantrolina o biperidina correspondiente y el precipitado suspendido se disolvió hasta formar una solución de color azul intenso. La solución anterior se dejó en reposo hasta la formación de cristales que se filtraron y se secaron al vacío o hasta la aparición de un precipitado que se filtró al vacío, se lavó con agua y se secó al vacío.

#### **A.II.6.- Compuestos mixtos de salicilato:**

##### **A.II.6.1.- Compuestos de la forma $[Cu(N-N)(O-O)]$ :**

Los compuestos mixtos de salicilato se obtuvieron como se indica a continuación. A 2.5 mL de una solución 0.1 M de  $Cu(NO_3)_2$  se agregaron 0.25 mmol de la fenantrolina o biperidina disueltas en etanol. A la solución verde resultante de la adición del donador por nitrógeno se agregaron, con agitación, 2.5 mL de una solución 0.1 M de ácido salicílico ( $H_2sal$ ). La solución resultante se neutralizó con  $NH_3$  acuoso (1:5) hasta la formación de un precipitado muy insoluble que se filtró (en algunos casos con cierta dificultad), se lavó repetidas veces con agua, y se secó al vacío. Los compuestos mixtos de salicilato tienen fórmula general  $[Cu(N-N)(sal)]$ . Mediante la técnica antes descrita fue posible aislar todos los compuestos mixtos de salicilato en que (N-N) es una fenantrolina o una biperidina.

#### A.II.6.2.- Síntesis de [Cu(tmen)(sal)]:

Se pesó 1 mmol de  $K_2[Cu(sal)_2]$  (0.413 g) y el compuesto se disolvió en muy poca agua. A esta solución se agregó 1 mmol de tmen (~0.15 mL). La solución verde pálido adquirió un color verde intenso. La solución se dejó reposando hasta la aparición de cristales que se filtraron y se secaron al vacío.

#### A.II.7.- Compuestos mixtos de malonato:

##### A.II.7.1.- Compuestos de la forma [Cu(N-N)(O-O)]:

Los compuestos mixtos de malonato se obtuvieron como se indica a continuación. A 2.5 mL de una solución 0.1 M de  $Cu(NO_3)_2$  se agregaron 0.25 mmol de la fenantrolina o bipyridina correspondiente disuelta en metanol. A la solución resultante se agregaron, con agitación constante, 2.5 mL de una solución 0.1 M de ácido malónico ( $H_2mal$ ) que se neutralizó con  $NH_3$  acuoso (1:5) hasta que adquirió una coloración azul intensa. La solución obtenida se dejó reposando hasta la formación de cristales que se filtraron y se secaron al vacío o hasta la formación de un precipitado que se filtró y se secó al vacío. La fórmula general de los compuestos mixtos de malonato es  $[Cu(N-N)(mal)]$ , donde (N-N) es una fenantrolina o una bipyridina.

##### A.II.7.2.- Síntesis de [Cu(tmen)(mal)]:

Se pesó 1 mmol de  $[Cu(mal)]$  (~0.1835 g) y se disolvió en agua. A la solución azul clara se agregó 1 mmol de tmen (~0.15 mL) y adquirió una coloración azul intensa. La solución se dejó en reposo hasta la formación de cristales que se filtraron y se secaron al vacío.

### Apéndice III

#### Compuestos de la forma $K_2[Cu(5-X-sal)_2]$ :

Aunque existen algunos estudios de compuestos mixtos de salicilato, no se ha encontrado en la literatura información alguna sobre la asignación de las bandas  $\nu(CuO)$  en el infrarrojo lejano para un compuesto del tipo  $K_2[Cu(sal)_2]$ . Al parecer, los bis-quelatos de salicilato que se han sintetizado son todos compuestos neutros<sup>20,21</sup> de la forma  $[Cu(Hsal)_2]$ . Esto probablemente debido al hecho de que los valores de pKa para el ácido salicílico son 2.8 para el protón del ácido carboxílico y 13.6 para el protón fenólico. De manera que, aunque dicho sistema pudiera en principio parecer similar al formado por salicialdehído, la existencia de un pKa tan elevado, estabilizado por lo formación de puentes de hidrógeno con el oxígeno carbonílico del carboxilo, hace que el pKa sea sumamente elevado como para lograr una desprotonación en el OH fenólico (cuando menos para síntesis en solución acuosa). Existen algunas asignaciones empíricas para las bandas CuO en compuestos mixtos con salicilato<sup>19</sup> pero dada la inexistencia de información para un compuesto de la forma  $K_2[Cu(sal)_2]$ , entonces parte del trabajo experimental se enfocó en determinar en qué posición se encuentran las bandas  $\nu(CuO)$  en el infrarrojo lejano para bis quelatos de salicilato. Debido a que, en general, para una serie de compuestos isoestructurales con distintos metales de transición divalentes, el sustituir un metal por otro en general se refleja en un desplazamiento de ciertas bandas, en particular las de metal ligante ( $\nu ML$ )<sup>6, 18, 18, 19</sup>, entonces se intentó utilizar este método para determinar si existía alguna banda que se desplazara de acuerdo con las energías de estabilización de campo cristalino de los iones utilizados. Se intentaron, pues, de sintetizar compuestos de la forma  $K_2[M(sal)_2]$  en donde  $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ . Todos se intentaron sintetizar de acuerdo con la forma descrita en A.II.2.4. El único compuesto que pudo aislarse de esta forma fue el compuesto de cobre. El compuesto con manganeso se oxidó en la solución etanólica básica, los compuestos de cobalto y níquel, dados sus espectros de infrarrojo, parecen ser de la forma  $M(Hsal)_2$  mientras que en caso del cinc, lo que se obtuvo como producto fue el hidróxido. Dado que solamente el compuesto de cobre podía obtenerse de esta manera, entonces se sintetizaron compuestos de la forma  $K_2[Cu(5-X-sal)_2]$  en que  $X = MeO, Me, H, Cl, Br, I$  y las bandas vibración  $\nu(CuO)$  se determinaron de acuerdo con las propiedades de cada uno de estos grupos de enriquecer o empobrecer la densidad electrónica en el anillo aromático. Todos los compuestos de la forma  $K_2[Cu(5-X-sal)_2]$  se obtuvieron siguiendo la misma técnica que la descrita en A.II.2.4.

A continuación se presenta la estructura general de los compuestos sintetizados:

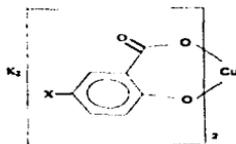


Figura A.III.1. Estructura general de los compuestos de fórmula  $K_2[Cu(5-X-sal)_2]$  con X = MeO, Me, H, Cl, Br, I.

Los compuestos se caracterizaron mediante análisis elemental, sus espectros en el infrarrojo (tanto mediano como lejano) y sus conductividades. La información obtenida se muestra en la siguiente tabla, para los compuestos de fórmula  $K_2[Cu(5-X-sal)_2]$  con X = MeO, Me, H, Cl, Br y el  $K_2[Cu(5-I-sal)_2] \cdot H_2O$  :

X	Composición						Conductividad en MeOH μmhos
	Experimental			Teórico			
	%C	%H	%O	%C	%H	%O	
MeO	39.27	2.59	—	40.54	2.55	27.00	160
Me	42.63	2.69	—	43.48	2.74	21.72	160
H	39.77	1.91	22.52*	40.62	1.95	23.19	160
Cl	31.55	1.40	—	34.83	1.25	19.88	160
Br	27.63	0.96	—	29.41	1.06	16.79	190
I	24.19	1.12	—	24.59	1.18	16.38	160

Tabla A.III.1. Análisis elementales y conductividades de compuestos de la forma  $K_2[Cu(5-X-sal)_2] \cdot H_2O$  con X = MeO, Me, H, Cl, Br, I.

\* Los valores obtenidos experimentalmente para el oxígeno pueden ser menores que los teóricos debido a la presencia de los metales en el compuesto y a la posible formación de óxidos.

Los espectros en el mediano de los compuestos sintetizados siguen un patrón similar. Por otro lado, las conductividades en metanol de soluciones  $\sim 10^{-3}$  M caen dentro del valor esperado para electrolitos tipo 1:2 en que el intervalo de conductividades es 160-220 μmhos<sup>28</sup>.

## Apéndice IV

### Síntesis y caracterización de compuestos de la forma $K_2[M(\text{mal})_2]$ :

Existe muy poca información acerca del comportamiento de compuesto con malonato de fórmula general  $K_2[M(\text{mal})_2]$  con M un metal de transición en el infrarrojo lejano. Existe un artículo bastante extenso sobre compuestos de metales de transición con malonato que trata de manera detallada la síntesis de los compuestos y plantea asignaciones para las principales bandas de vibración  $\nu(\text{C}-\text{O})$  y  $\nu(\text{C}-\text{O})$  en el mediano<sup>23</sup>. También existen publicaciones en las que se estudian las constantes de estabilidad de ciertos compuestos mixtos de fórmula  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{mal})]^{6, 7, 8}$ . Para el presente trabajo, dada la importancia de conocer en qué posición aparece la banda de vibración  $\nu(\text{M}-\text{O})$  en compuestos con malonato, la asignación se hizo de acuerdo con el estudio en el lejano de compuestos de fórmula general  $K_2[M(\text{mal})_2]$  en que  $M = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Si los compuestos formados con dichos metales de transición son isoestructurales, entonces los espectros en el infrarrojo de estos compuestos deberán presentar las mismas bandas y podrá hacerse una asignación de la banda M-O siguiendo la serie de Irving-Williams en que se esperará que  $\nu(\text{Mn}-\text{O}) < \nu(\text{Co}-\text{O}) < \nu(\text{Ni}-\text{O}) < \nu(\text{Cu}-\text{O}) > \nu(\text{Zn}-\text{O})$ <sup>16, 18</sup>. Todos los compuestos antes señalados se sintetizaron siguiendo la técnica descrita en A.II.2.3. A continuación se presenta la estructura general de los compuestos sintetizados.

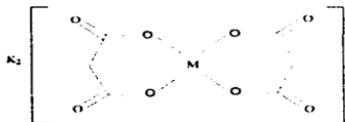


Figura A.IV.1. Estructura general de los compuestos de fórmula  $K_2[M(\text{mal})_2]$  con  $M = \text{Mn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$ .

Los compuestos se caracterizaron mediante análisis elemental, sus espectros en el infrarrojo (tanto mediano como lejano) y sus conductividades en agua. La información obtenida se muestra en la siguiente tabla para los compuestos  $K_2[\text{Cu}(\text{mal})_2]$ ,  $K_2[\text{Mn}(\text{mal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $K_2[\text{M}(\text{mal})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con  $M = \text{Co}, \text{Ni}$  y  $\text{Zn}$ :

M	Composición						Conductividad en H <sub>2</sub> O µmhos
	Experimental			Teórico			
	%C	%H	%O	%C	%H	%O	
Mn	19.18	2.14	-	19.31	2.16	42.86	310-320
Co	17.31	2.98	-	17.44	2.93	46.46	230-240
Ni	17.53	2.88	42.73*	17.45	2.93	46.48	230-240
Cu	19.44	1.69	37.81*	19.81	1.66	39.58	200-210
Zn	17.56	2.75	-	17.17	2.88	45.74	250-260

Tabla A.IV.1. Análisis elementales y conductividades de compuestos de la forma  $K_2[M(mal)_2]$  con  $M \sim Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$  y  $Zn(II)$ .

\* Los valores obtenidos experimentalmente para el oxígeno pueden ser menores que los teóricos debido a la presencia de los metales en el compuesto y a la posible formación de óxidos.

Los espectros en el infrarrojo mediano presentan todos una forma semejante y los valores de conductividad en agua para soluciones de concentración  $\sim 10^{-3}$  M son congruentes con los valores reportados en la literatura para electrolitos del tipo 1:2 en que el intervalo de conductividades es de 235 a 273  $\mu\text{mhos}^{21}$  a excepción del compuesto con cobre que presenta una conductividad ligeramente más baja.