



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*Síntesis y Caracterización de Compuestos de
Coordinación de Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II), Pd(II), Pt(II)
con el ligante 2-((3-(difenilfosfin)propilamin)metil)fenol*

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA
PRESENTA
LAURA MIREYA CUEVAS TENORIO



MÉXICO, D. F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente JOSÉ MANUEL MÉNDEZ STIVALET

Vocal SILVIA ELENA CASTILLO BLUM

Secretario ARMANDO MARÍN BECERRA

1er suplente JESUS GRACIA MORA

2do suplente VICTOR MANUEL UGALDE SALDIVAR

Sitio donde se desarrolló el tema:

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

Asesor

Dr. Armando Marín Becerra

Sustentante

Laura Mireya Cuevas Tenorio

A mis padres Margarita y José Luis

A mis tíos Carmen y Víctor

A mis hermanas y prim@s

A mis amig@s

A la vida, que me ha dado tanto...

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Armando Marín Becerra por permitirme ser parte de su equipo de trabajo y colaborar íntegramente en la realización y desarrollo de este trabajo de tesis. Por su paciencia y comprensión en momentos personales difíciles de sobrellevar.

Al programa 127 “Formación de investigador” por el apoyo económico durante la realización de este proyecto.

A la Facultad de Química por permitirme forjar y ampliar mi educación como profesionista, y espero en un futuro, como investigadora activa de esta universidad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México simplemente por existir y seguir brindando educación de calidad sin importar la condición individual de sus estudiantes, por permitirme decir que “estoy orgullosamente hecha en la UNAM”.

A todos ustedes y los que me falta mencionar (que son muchos y simplemente necesitaría escribir una tesis solo de agradecimientos) sinceramente ¡GRACIAS!

Índice General

	<i>Página</i>
<i>Índice de abreviaturas</i>	1
<i>Índice de figuras</i>	2
<i>Índice de tablas</i>	4
1. <i>Introducción</i>	5
2. <i>Antecedentes</i>	
2.1 <i>Un poco de historia de la Química de los compuestos de coordinación.</i>	7
2.1.1 <i>Enlace en los compuestos de coordinación</i>	7
2.1.2 <i>Ligantes</i>	8
2.2 <i>Metales de transición</i>	8
2.2.1 <i>Compuestos con metales de transición</i>	8
2.3 <i>Bases de Schiff</i>	9
2.3.1 <i>Química de las bases de Schiff</i>	9
2.3.2 <i>Historia de las bases de Schiff</i>	11
2.3.3 <i>Bases de Schiff cíclicas y acíclicas</i>	13
2.3.4 <i>Síntesis por hormado</i>	15
2.3.5 <i>Progreso en el estudio de las bases de Schiff</i>	16
2.4 <i>Salicilideniminas y metales de transición</i>	17
2.4.1 <i>Ligantes tipo “Salen”</i>	17
2.4.2 <i>Estudio y desarrollo de compuestos de coordinación con ligantes tipo Salen</i>	18
2.4.3 <i>Estudio de sistemas de bases de Schiff tridentadas derivadas de salicilaldehído</i>	19
3. <i>Objetivos</i>	21
4. <i>Desarrollo experimental</i>	
4.1 <i>Reactivos</i>	22
4.2 <i>Espectroscopia IR</i>	22
4.3 <i>Espectroscopia de Masas</i>	22
4.4 <i>Resonancia Nuclear Magnética</i>	23

Índice General

	<i>Página</i>
<i>Índice de abreviaturas</i>	1
<i>Índice de figuras</i>	2
<i>Índice de tablas</i>	4
1. <i>Introducción</i>	5
2. <i>Antecedentes</i>	
2.1 <i>Un poco de historia de la Química de los compuestos de coordinación.</i>	7
2.1.1 <i>Enlace en los compuestos de coordinación</i>	7
2.1.2 <i>Ligantes</i>	8
2.2 <i>Metales de transición</i>	8
2.2.1 <i>Compuestos con metales de transición</i>	8
2.3 <i>Bases de Schiff</i>	9
2.3.1 <i>Química de las bases de Schiff</i>	9
2.3.2 <i>Historia de las bases de Schiff</i>	11
2.3.3 <i>Bases de Schiff cíclicas y acíclicas</i>	13
2.3.4 <i>Síntesis por hormado</i>	15
2.3.5 <i>Progreso en el estudio de las bases de Schiff</i>	16
2.4 <i>Salicilideniminas y metales de transición</i>	17
2.4.1 <i>Ligantes tipo “Salen”</i>	17
2.4.2 <i>Estudio y desarrollo de compuestos de coordinación con ligantes tipo Salen</i>	18
2.4.3 <i>Estudio de sistemas de bases de Schiff tridentadas derivadas de salicilaldehído</i>	19
3. <i>Objetivos</i>	21
4. <i>Desarrollo experimental</i>	
4.1 <i>Reactivos</i>	22
4.2 <i>Espectroscopia IR</i>	22
4.3 <i>Espectroscopia de Masas</i>	22
4.4 <i>Resonancia Nuclear Magnética</i>	23

4.5	<i>Análisis elemental</i>	23
4.6	<i>Susceptibilidad magnética</i>	23
4.7	<i>Espectroscopía UV-Visible</i>	23
4.8	<i>Difracción de rayos X</i>	23
4.9	<i>Preparación de Difenilfosfina</i>	24
4.10	<i>Preparación del precursor del ligante amino-fosforado (3-difenilfosfin-1-aminopropano)</i>	26
4.1.1	<i>Síntesis de los compuestos</i>	29
5.	<i>Resultados</i>	
5.1	<i>Compuesto L₂Ni</i>	32
5.2	<i>Compuesto L₂Cu</i>	41
5.3	<i>Compuesto L₂Zn</i>	48
5.4	<i>Compuesto L₂Co(AcO)</i>	52
5.5	<i>Compuesto LPd</i>	58
5.6	<i>Compuesto LPt</i>	62
6.	<i>Conclusiones</i>	67
7.	<i>Referencias</i>	69
8.	<i>ANEXO I</i>	
	<i>Susceptibilidad Magnética</i>	70
9.	<i>ANEXO II</i>	
	<i>Datos cristalográficos del compuesto L₂Ni</i>	74
	<i>Datos cristalográficos del compuesto L₂Cu</i>	81
	<i>Datos cristalográficos del compuesto L₂Co</i>	87

Tabla de abreviaturas

Símbolo	Descripción
<i>Sustancias</i>	
<i>L</i>	<i>2-((3-(difenilfosfin)propilamin)metil)fenol</i>
<i>PPh</i>	<i>Trifenilfosfina</i>
<i>K[PtCl₄]</i>	<i>Tetracloroplatinato de potasio</i>
<i>H₂N(CH₂)₃Cl</i>	<i>3-cloro-aminopropano</i>
<i>C₆H₁₄</i>	<i>Hexano</i>
<i>Salal</i>	<i>Salicilaldehído</i>
<i>Et₃N</i>	<i>Trietilamina</i>
<i>Ni(NO₂)₂• 6H₂O</i>	<i>Nitrato de níquel</i>
<i>Cu(AcO)</i>	<i>Acetato de cobre</i>
<i>Pd(AcO)₂</i>	<i>Acetato de paladio</i>
<i>Bu^tOK/Bu^tOH</i>	<i>Terbutoxido de potasio/terbutanol</i>
<i>(AcO)₂Co</i>	<i>Acetato de cobalto</i>
<i>THF</i>	<i>Tetrahidrofurano</i>
<i>Na</i>	<i>Sodio metálico</i>
<i>Li</i>	<i>Litio metálico</i>
<i>KBr</i>	<i>Bromuro de potasio</i>
<i>NaOH</i>	<i>Hidróxido de sodio</i>
<i>TMS</i>	<i>Tetrametilsilano</i>
<i>HCl</i>	<i>Ácido clorhídrico</i>
<i>Técnicas de caracterización</i>	
<i>USAI</i>	<i>Unidad de servicios de apoyo a la investigación</i>
<i>RMN</i>	<i>Resonancia magnética nuclear</i>
<i>IR</i>	<i>Infrarojo</i>
<i>EM</i>	<i>Espectrometría de masas</i>
<i>AE</i>	<i>Análisis elemental</i>
<i>Rx</i>	<i>Rayos X</i>
<i>Uv-Vis</i>	<i>Ultravioleta-visible</i>
<i>Unidades de medición</i>	
<i>mL</i>	<i>Mililitros</i>
<i>ppm</i>	<i>Partes por millón</i>
<i>m/z</i>	<i>Masa/carga</i>
<i>MHz</i>	<i>Megahertz</i>
<i>A</i>	<i>Absorbancia</i>
<i>K</i>	<i>Grados Kelvin</i>
<i>λ</i>	<i>Longitud de onda</i>
<i>nm</i>	<i>Nanómetros</i>
<i>ε</i>	<i>Coficiente de absortividad molar</i>
<i>C</i>	<i>Concentración</i>
<i>M</i>	<i>Molar</i>

Índice de figuras

No.	Descripción	Página
1	<i>Ligante 2-((3-(difenilfosfin)propilamin)metil)fenol.</i>	6
2	<i>Esquema de formación de una base de Schiff.</i>	10
3	<i>Estructura de una salicilidenimina bidentada (a) y tetradentada (b).</i>	10
4	<i>Producto obtenido por Ettling en 1840.</i>	11
5	<i>Compuestos sintetizados por Pfeiffer en el periodo 1931-1942.</i>	12
6	<i>Primera β-cetoamina preparada por Combes en 1889.</i>	13
7	<i>Formación de bases de Schiff acíclicas ([1+1], [2+1], [1+2] y , macrocíclicas ([3+3], [4+4]) y macrobíclicas ([2+2]) a partir de un derivado diformil y una amina primaria.</i>	14
8	<i>Ligante Salen.</i>	17
9	<i>Ligantes Salen, Salophen y un compuesto de coordinación tipo Metal-Salen.</i>	18
10	<i>Reacción de síntesis de la difenilfosfina.</i>	24
11	<i>Espectro de RMN 1H ($CDCl_3$) para la difenilfosfina.</i>	25
12	<i>Espectro de RMN ^{31}P ($CDCl_3$) para la difenilfosfina.</i>	26
13	<i>Reacción de síntesis del precursor del ligante.</i>	27
14	<i>Espectro de RMN 1H ($CDCl_3$) para la 3-difenilfosfin-1-aminopropano.</i>	27
15	<i>Espectro de RMN ^{31}P ($CDCl_3$) para la 3-difenilfosfin-1-aminopropano.</i>	28
16	<i>a) Formación in situ de la base de Schiff y b) reacción general de la síntesis de los compuestos.</i>	29
17	<i>. Espectro de IR del compuesto L_2Ni.</i>	32
18	<i>Espectro de Masas del compuesto L_2Ni.</i>	33
19	<i>Distribución isotópica de la especie LNi^+.</i>	34
20	<i>Espectro 1 de UV del compuesto L_2Ni.</i>	35
21	<i>Gráfico para la obtención del coeficiente de absortividad molar de L_2Ni a 246 nm.</i>	36
22	<i>Espectro 2 de UV-Vis para el compuesto L_2Ni.</i>	36
23	<i>Gráfico para la obtención del coeficiente de absortividad molar de L_2Ni a 381 nm.</i>	37
24	<i>. Estructura de Rx determinada para L_2Ni.</i>	40

25	<i>Espectro de IR del compuesto L_2Cu.</i>	41
26	<i>Espectro de Masas del compuesto L_2Cu.</i>	42
27	<i>Distribución isotópica de la especie LCu^+.</i>	42
28	<i>Distribución isotópica de la especie $L_2Cu_2^+$.</i>	43
29	<i>Espectro de UV-Vis para el compuesto L_2Cu.</i>	44
30	<i>Estructura de Rx determinada para L_2Cu.</i>	47
31	<i>Espectro de IR del compuesto L_2Zn.</i>	48
32	<i>Espectro de Masas del compuesto L_2Zn.</i>	49
33	<i>Espectro de UV-Visible del compuesto L_2Zn.</i>	50
34	<i>Distribución isotópica de la especie $LZnO^+$.</i>	50
35	<i>Espectro de IR del compuesto $L_2Co(AcO)$.</i>	52
36	<i>Espectro de Masas del compuesto $L_2Co(AcO)$.</i>	53
37	<i>Distribución isotópica de la especie L_2Co^+.</i>	54
38	<i>Distribución isotópica de la especie LCo^+.</i>	54
39	<i>Espectro de IR del compuesto $L_2Co(AcO)$.</i>	55
40	<i>.Estructura de Rx del compuesto $L_2Co(AcO)$.</i>	57
41	<i>Espectro de IR del compuesto L_2Pd.</i>	58
42	<i>Espectro de Masas del compuesto L_2Pd.</i>	59
43	<i>Distribución isotópica para la especie L_2Pd^+.</i>	60
44	<i>Distribución isotópica para la especie LPd</i>	60
45	<i>Espectro de UV-Vis del compuesto L_2Pd.</i>	61
46	<i>Espectro de IR del compuesto L_2Pt.</i>	63
47	<i>Espectro de Masas del compuesto L_2Pt.</i>	63
48	<i>Distribución isotópica de la especie LPt^+.</i>	64
49	<i>Distribución isotópica de la especie L_2Pt^+.</i>	64
50	<i>Espectro de UV-Vis del compuesto L_2Pt.</i>	65

Índice de tablas

No.	Descripción	Página
1	Valores del patrón isotópico para la especie LNi^+ .	34
2	Resultados del Análisis Elemental de L_2Ni	37
3	Susceptibilidades diamagnéticas [$\times 10^{-6}$ (unidades de cgs) mol^{-1}]].	38
4	Distancias y ángulos de enlace para L_2Ni .	40
5	Valores del patrón isotópico para la especie LCu^+ .	42
6	Valores del patrón isotópico para la especie $L_2Cu_2^+$.	43
7	Resultados del Análisis Elemental de L_2Cu .	45
8	Resultados del Análisis Elemental de $L_2Cu \cdot 3H_2O$.	45
9	Distancias y ángulos de enlace para L_2Cu .	47
10	Valores del patrón isotópico para la especie $LZnO^+$.	50
11	Resultados del Análisis Elemental para L_2Zn .	51
12	Valores del patrón isotópico para la especie L_2Co^+ .	54
13	Valores del patrón isotópico para la especie LCo^+ .	54
14	Resultados del Análisis Elemental de $L_2Co(AcO)$.	56
15	Distancias y ángulos de enlace para $L_2Co(AcO)$.	57
16	Valores del patrón isotópico para la especie L_2Pd^+ .	60
17	Valores del patrón isotópico para la especie LPd^+ .	60
18	Resultados del Análisis Elemental de L_2Pd .	62
19	Valores del patrón isotópico para la especie LPt^+ .	64
20	Valores del patrón isotópico para la especie L_2Pt^+ .	64
21	Resultados del Análisis Elemental para L_2Pt .	65

1. Introducción

El desarrollo químico y sintético de complejos metálicos inorgánicos ha tenido un gran auge debido a su aplicación potencial en diversas áreas tales como la Bioinorgánica, la Organometálica, la Química de Coordinación, la Bioquímica, etc., así mismo son utilizados en procesos de catálisis, pruebas biológicas, en el estudio de superconductores, fotocatalisis, materiales ópticos, reacciones enzimáticas. El uso de ligantes amino-fosforados en Química de coordinación proporciona una innovadora línea de estudio en la investigación. En el presente trabajo el ligante estudiado es un derivado amino-fosforado de salicilaldehído, el cual contiene una mezcla de átomos donadores del grupo 15 y 16: un donador de naturaleza “dura”: el oxígeno fenólico $-O^-$, un donador nitrogenado relativamente “más blando”: la Base de Schiff ($-C=N-$) y un potencial donador típicamente “blando”: el grupo difenil-fosfina ($-P(C_6H_5)_2$). Estos donadores pueden actuar como ligantes monodentados o conjuntamente en forma de ligantes quelatos modificando considerablemente la estabilidad del complejo.

Las bases de Schiff son compuestos que contienen un grupo azometino ($R_2C=N-R$), que se forman mediante la condensación de una amina primaria con el grupo carbonilo de aldehídos o cetonas, un ejemplo de bases de Schiff, son las derivadas de salicilaldehídos, llamadas salicilaldiminas o ligantes tipo “Salen”, que pueden ser bidentadas o tetradentadas las cuales se pueden unir al ión metálico por el nitrógeno del grupo amino o por otro átomo cercano, que frecuentemente es oxígeno. La principal ventaja de los sistemas tipo salicilaldiminas ha sido la considerable flexibilidad de los procedimientos sintéticos, la cual permite la preparación de una vasta variedad de compuestos con un determinado metal, cuyas propiedades son fuertemente dependientes de la estructura del ligante.

Al incorporar un átomo más como donador (el P en el caso de este trabajo de investigación) se abre una nueva gama de propiedades químicas y modificaciones

estructurales en el ligante, lo que modifica considerablemente las características de los compuestos de coordinación obtenidos.

En este trabajo se estudiarán las propiedades químicas y características de diversidad de compuestos de Coordinación, utilizando como ligante, el 2-((2-(difenilfosfin)propilamin)metil)fenol (Fig. 1), un producto derivado de la reacción de condensación entre salicilaldehído y una amina primaria (3-difenilfosfin-1-aminopropano); y como centros de coordinación, metales de la primera, segunda y tercera series de transición (Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Pd(II) y Pt(II)).

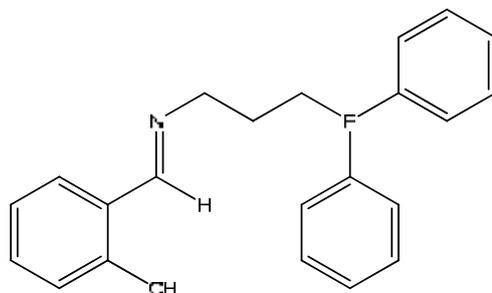


Figura 1. Ligante 2-((3-(difenilfosfin)propilamin)metil)fenol.

2. Antecedentes

2.1 Un poco de historia de la Química de los compuestos de coordinación.

Compuestos de coordinación es el término usualmente utilizado en la química inorgánica que se le da a los compuestos que están formados por un ion o átomo metálico y uno o más ligantes (átomos, iones o moléculas). El nombre compuesto de coordinación viene a partir del enlace covalente coordinado, cuya formación se lleva a cabo a partir de la donación de un par de electrones de un átomo a otro. El enlace covalente coordinado es idéntico al enlace covalente ordinario que se forma por la compartición de un electrón de cada uno de los átomos que participan en el enlace, solo mediante el conteo formal de electrones son distinguibles [1].

En la actualidad, este tipo de compuestos constituyen un amplio campo en la investigación en química inorgánica. Aunque las teorías de enlace normales pueden ampliarse para tener en cuenta a estos compuestos, aún continúan presentando problemas teóricos estimulantes y en el laboratorio plantean retos para su síntesis. Una de las contribuciones más importantes a la química de coordinación fue la realizada por Alfred Werner, quien postuló que los enlaces a los ligantes tenían posiciones fijas en el espacio y, en consecuencia, se podían tratar mediante la aplicación de los principios estructurales. Valiéndose del número y las propiedades de los isómeros obtenidos, Werner pudo postular la estructura geométrica correcta de muchos compuestos de coordinación. El método de Werner, fue el mismo que utilizaron con anterioridad los químicos orgánicos para obtener las estructuras de los bencenos sustituidos, es decir, el cálculo de los isómeros.

2.1.1 Enlace en los compuestos de coordinación

Se han realizado diversos trabajos para tratar de formular teorías con el objeto de describir el enlace en los compuestos de coordinación y racionalizar y predecir sus propiedades. El primer éxito en este campo fue la teoría del enlace de valencia (EV) aplicada por Linus Pauling y otros en la década de 1930 y años posteriores. En las décadas de los 50 y 60 la teoría de campo cristalino y sus modificaciones,

conocidas generalmente bajo el nombre de teoría del campo ligando, obtuvieron popularidad y a su vez dieron paso en forma gradual a la teoría del orbital molecular. Aunque la teoría del enlace de valencia y la del campo cristalino han resultado reemplazadas en gran parte como modelos de trabajo para el químico inorgánico práctico, continúan aplicándose a análisis actualizados en los compuestos de coordinación [2].

2.1.2 Ligantes

A los átomos, moléculas o iones unidos al centro metálico se les da el nombre de ligantes. Muchos ligantes, como el agua o el ión cloruro, ocupan un solo sitio de coordinación; a estas especies se les llaman ligantes *monodentados*. Existen varios iones y moléculas que ocupan dos o más sitios de coordinación, como el ión oxalato o el EDTA, este tipo de ligantes son llamados bidentados, tridentados, tetradentados, pentadentados, hexadentados, etc, dependiendo del número de átomos donadores que posean. Todos los ligantes que forman más de una unión con el centro metálico se llaman ligantes *quelantes* [3].

2.2 Metales de transición

Por lo general los químicos restringen el término *metal de transición* a algunos de los elementos del bloque d, pero no a todos. La definición comúnmente aceptada de metal de transición es un elemento que forma por lo menos un ión simple con un conjunto incompleto de electrones *d* exteriores. Esta definición excluye los elementos del grupo 12: Zn, Cd y Hg, porque estos metales siempre mantienen una configuración electrónica d^{10} , sin embargo en la actualidad se les considera a estos elementos parte del grupo de metales de transición.

2.2.1 Compuestos con metales de transición

Los compuestos de los metales de transición siempre han tenido un interés especial para los químicos inorgánicos. Mientras que los compuestos de los metales de los grupos representativos casi siempre son blancos, los compuestos

de los metales de transición presentan diversidad de colores. La explicación inicial para estos compuestos fue que los compuestos de los metales de transición forman cadenas, y como se mencionó, fue Werner quien propuso que los compuestos de metales de transición consistían en el ión metálico rodeado por otros iones y moléculas.

La variedad de colores entre los compuestos de los metales de transición ha fascinado desde hace tiempo a los observadores. Por ejemplo, las soluciones acuosas de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ octaédrico son rosadas, pero las del $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ tetraédrico son azules. El color verde del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ acuoso se transforma en azul cuando se agrega amoníaco a la solución para formar $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Todos estos colores surgen de transiciones electrónicas entre niveles energéticos cuyos espaciamentos corresponden a las longitudes de onda disponibles en el espectro visible (cuando se absorbe un fotón de luz visible se percibe en realidad su color complementario). En los compuestos de coordinación, estas transiciones se originan por la presencia de orbitales *d* semillenos, que pierden su degeneración al interactuar con los ligantes. La degeneración de los niveles resultantes depende de la geometría del compuesto de coordinación, en compuestos octaédricos da origen a los orbitales e_g y t_{2g} mientras que en compuestos tetraédricos los orbitales *d* se desdoblan en dos grupos: e y t_2 .

Es evidente que los colores que se producen están íntimamente relacionados con la magnitud del espaciamiento entre estos niveles, pues este espaciamiento depende de factores como la naturaleza de los ligantes presentes y el estado de oxidación del ión metálico central, los espectros electrónicos de los compuestos proporcionan información valiosa con respecto a sus enlaces y estructura [2].

3.3 Bases de Schiff

2.3.1 Química de las bases de Schiff

Las bases de Schiff son compuestos que contienen un grupo azometino ($\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}$), se forman mediante la condensación de una amina primaria con el grupo carbonilo de aldehídos o cetonas:

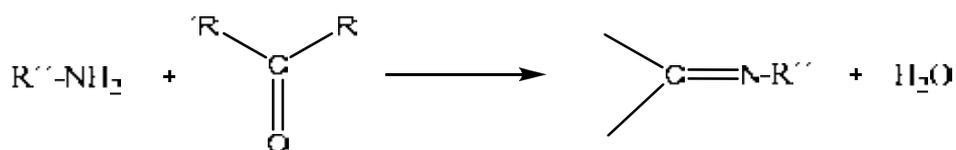


Figura 2. Esquema de formación de una base de Schiff.

La reacción se lleva a cabo mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica; la imina es bastante estable cuando R es aromático ya que el grupo azometino se conjuga con el anillo aromático aumentando la estabilidad del compuesto [4]. También la presencia de un ión metálico coordinado al átomo de nitrógeno puede alterar la estabilidad del enlace doble entre el carbono y el nitrógeno.

Las bases de Schiff derivadas del salicilaldehído, se conocen con el nombre de salicilaldiminas o salicilideniminas. Existen dos tipos principales de salicilideniminas: las bases de Schiff del tipo (a) que actúan como ligantes bidentados y las del tipo (b) que actúan como ligantes tetradentados.

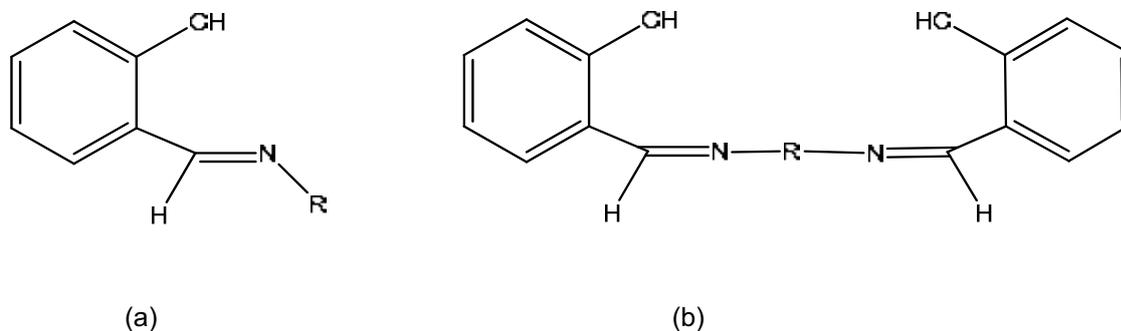


Figura 3. Estructura de una salicilidenimina bidentada (a) y tetradentada (b).

Las bases de Schiff como ligantes bidentados (a) se pueden unir al ión metálico por el nitrógeno del grupo amino o por otro átomo cercano, que frecuentemente es oxígeno fenólico. Un ejemplo de estos ligantes son las iminas derivadas de salicilaldehídos, estas iminas pueden llegar a ocupar todas las posiciones de coordinación del ión metálico complementando la esfera de coordinación con moléculas de disolvente. Las bases de Schiff tetradentadas (b) unen al ión metálico de la misma forma que las bidentadas utilizando 2 átomos de oxígeno y 2 de nitrógeno.

La principal ventaja de los ligantes derivados de salicilaldiminas ha sido la considerable flexibilidad de los procedimientos sintéticos, la cual permite la preparación de una amplia variedad de compuestos, cuyas propiedades son fuertemente dependientes de la estructura del ligante. De esta manera, es posible clasificar series de compuestos cuyas propiedades serán más o menos alteradas sistemáticamente por variaciones estructurales del ligante, las cuales a su vez tendrán un efecto directo en la estereoquímica y cambios electrónicos del compuesto.

2.3.2 Historia de las bases de Schiff

Hablar de los antecedentes históricos relacionados con el descubrimiento y desarrollo de la química de las bases de Schiff seguramente necesitaría más que una tesis de licenciatura, ya que los temas son diversos y extensos; por ello sólo se dará una breve introducción de lo que es el vasto mundo de las bases de Schiff, haciendo hincapié en aquellos temas que se relacionen más con el trabajo realizado en esta tesis.

Compuestos metálicos derivados de bases de Schiff han sido estudiados por lo menos desde hace 145 años, cuando se dieron a conocer gracias a los trabajos de Hugo Schiff en el año de 1864 [5]. Precediendo del trabajo de S. M. Jørgensen y Werner, Ettlíng en 1840 aisló un producto cristalino de color verde oscuro obtenido de la reacción entre acetato de cobre, salicilaldehído y amoníaco acuoso (1), este producto era indudablemente bis(salicilaldimino)Cu(II) (Figura 3, R=H). Los derivados correspondientes con R= fenilo o arilo fueron aislados en 1869 por Schiff, quien estableció una estequiometría 1:2 metal-ligante [6].

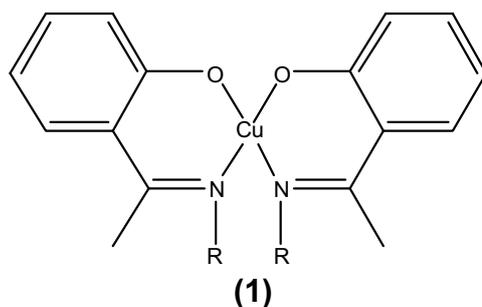


Figura 4. Producto obtenido por Ettlíng en 1840.

En este trabajo Schiff descubrió la gran importancia de la técnica sintética de la preparación de complejos con salicilaldiminas por medio de la reacción del compuesto preformado entre el metal y el salicilaldehído con aminas primarias. Posteriormente, Schiff en 1869 [7] prepara un compuesto obtenido por la condensación de urea y salicilaldehído. Delépine en 1899 preparó los compuestos (1) con R= metilo y bencilo por reacción del acetato del metal, salicilaldehído y una amina primaria en alcohol, y demostró la estequiometría 2:1.

Después de un periodo de relativa inactividad, el estudio sistemático de los compuestos con bases de Schiff fue de nuevo comenzado por Pfeiffer y sus colaboradores en 1931 [8]. Justo en estas fechas Zetzsche y su grupo de trabajo examinaron y revelaron que los iones de los metales de transición formaban coloridos productos de reacción con bases de Schiff derivadas de salicilaldehído con una diversidad de sustituyentes. En 1931 Dubsy y Sokól aislaron el N, N'-bis(salicilidino)etilendiaminoCu(II) y Ni(II) y correctamente formularon sus estructuras como (2). En el periodo de 1931-1942 Pfeiffer y colaboradores, en una nueva serie de artículos, produjeron un prodigioso número y variedad de compuestos derivados de bases de Schiff de salicilaldehído y sus productos de sustitución (3), o-aminobenzaldehídos (4) y pirrol-2-aldehídos (5).

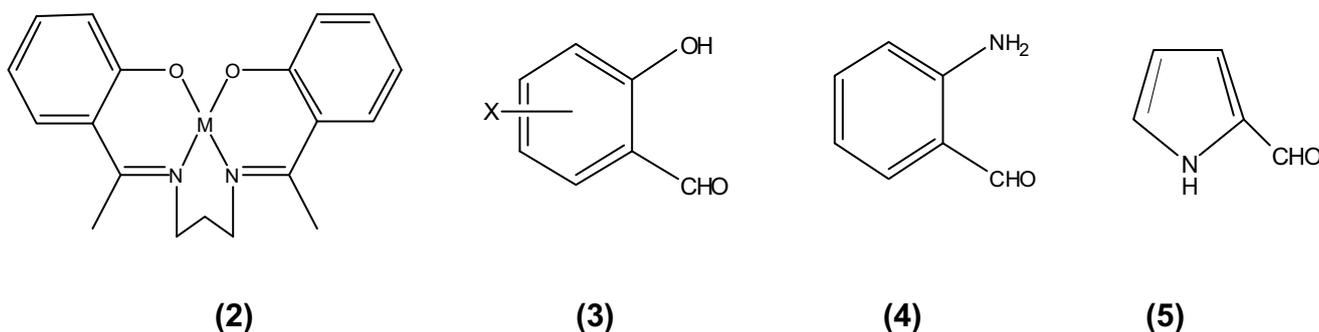
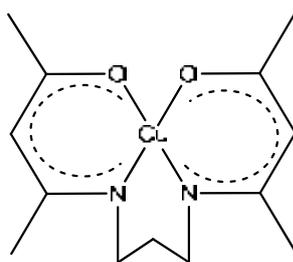


Figura 5. Compuestos sintetizados por Pfeiffer en el periodo 1931-1942.

El primer compuesto de una β-cetoamina fue preparado en 1889 por Combes, quien aisló el compuesto estable de Cobre (6). Mucho tiempo después en 1925 Morgan and Main-Smith, obtuvieron una variedad de compuestos análogos a (6).



(6)

Figura 6. Primera β -cetoamina preparada por Combes en 1889.

En 1962 Holm y algunos colaboradores más, redactaron un texto en el cual enmarcan los avances hasta esa fecha obtenidos en el tema de bases de Schiff, principalmente se enfocan en los compuestos resultantes de la condensación de salicilaldiminas ó β -cetoaminas con aminas primarias [9]. Este y otros trabajos han servido de base para gran cantidad de grupos de trabajo alrededor del mundo, que enfocan sus esfuerzos e investigaciones al desarrollo del estudio de las bases de Schiff.

2.3.3 Bases de Schiff cíclicas y acíclicas.

Desde hace poco más de dos décadas, muchos esfuerzos han sido dirigidos hacia el diseño y síntesis de compuestos macroacíclicos y macrocíclicos, así como hacia el estudio de sus propiedades fisicoquímicas [10, 11].

Los sistemas macrocíclicos y macroacíclicos, contienen un conjunto apropiado de átomos donadores y/o una adecuada configuración estructural, lo que les permite tener la capacidad de reconocer selectivamente moléculas cargadas o neutras; siguiendo esta línea, son ampliamente utilizados en el campo de procesos de activación y catálisis, separación selectiva, materiales moleculares, sensores microelectrónicos, en la industria farmacéutica, etc. [12, 13, 14]. Como una extensión de este concepto, han sido sintetizados ligantes compartimentados los cuales

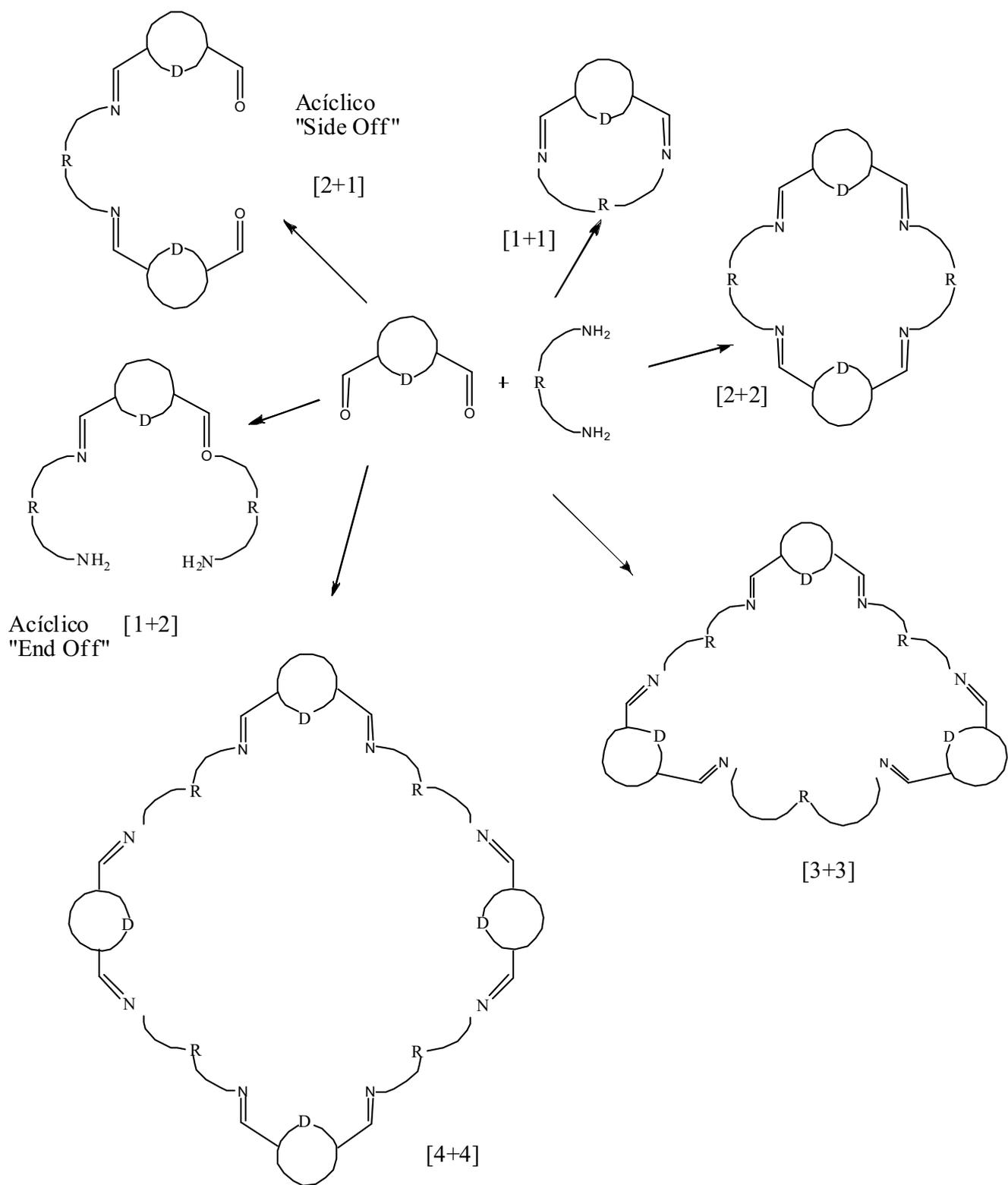


Figura 7. Formación de bases de Schiff acíclicas ([1+1], [2+1], [1+2]) y , macrocíclicas ([3+3], [4+4]) y macrobíclicas ([2+2]) a partir de un derivado diformil y una amina primaria.

contienen dos o más compartimientos o sitios de coordinación próximos, los cuales pueden ser similares o no y en los cuales es posible alojar a dos o más iones metálicos iguales o diferentes.

Este tipo de sistemas permite el estudio y modulación de la cooperación entre los iones metálicos alojados en las cavidades del ligante compartimentado.

Las bases de Schiff juegan un rol importante dentro del desarrollo de las rutas sintéticas seguidas para este tipo de compuestos, debido a su relativa fácil preparación a través de la conocida reacción de condensación entre una amina primaria con un derivado carbonil o formil y su versatilidad en la formación de compuestos metálicos. Compuestos simétricos acíclicos o cíclicos son a menudo producidos en un solo paso vía una reacción de condensación múltiple (Figura 7). La inserción adicional de átomos donadores (S, P, O, N) dentro de la esfera de coordinación de estos sistemas puede ser controlada, haciéndolos selectivos hacia un ion particular, especialmente iones de metales de transición.

Se ha puesto mucho interés en los ligantes a los que se les incorporan átomos donadores de oxígeno, pues este es considerado un buen acarreador de iones de metales que no son de transición, especialmente iones alcalinos y alcalinotérreos [15, 16].

Los ligantes acíclicos se subdividen en ligantes “End Off” y “Side Off”, esto depende del lugar en el cual queden los sistemas abiertos, ya sea de forma lateral [2+1] o por uno de los extremos del ligante [1+2]. Los ligantes tipo “End Off” tienen la ventaja de poder sintetizarse en un solo paso, siendo lo suficientemente flexibles para poder alojar en sus sitios de coordinación a dos o más núcleos metálicos [17].

2.3.4 Síntesis por hormado

Bajo condiciones adecuadas y controladas es relativamente sencillo generar compuestos acíclicos, cuyas reacciones de condensación son simples y generalmente no producen productos secundarios (oligómeros o polímeros). Por el contrario, es muy difícil sintetizar bases de Schiff cíclicas ya diseñadas, ya que el

uso de precursores bi- o polifuncionales puede llevar a diferentes productos de condensación con la consecuente formación de una variedad de subproductos, los cuales dificultan enormemente la purificación del producto principal y por lo tanto provocan una baja considerable en el rendimiento [18].

Cuando la reacción de condensación directa no es exitosa, se emplea la síntesis por hormado, en la cual se añaden los precursores en condiciones, cantidades y tiempos, tal que el compuesto se va literalmente ensamblando hasta llegar al diseño deseado, en este tipo de síntesis además de considerarse la estructura del ligante, es de suma importancia la naturaleza del ión metálico utilizado, ya que el tamaño de éste ha probado ser de suma importancia en el curso estérico de la reacción. Este método es comúnmente empleado en reacciones de síntesis de macrociclos [19].

2.3.5 Progreso en el estudio de las bases de Schiff

Durante los años 90 y gran parte de la presente década, muchas de las investigaciones sobre compuestos utilizando como ligantes bases de Schiff derivadas de salicilaldehído han sido realizadas usando como centros metálicos iones de la familia de los lantánidos, actínidos y diversidad de metales de transición, entre los elementos utilizados se encuentran Ln, U, V, Ru, Ni, Cu, Zn, Co, etc.; dichos compuestos son a su vez usados en catálisis, pruebas biológicas, en el estudio de superconductores, fotocatalisis, materiales ópticos y reacciones enzimáticas, en pruebas magnéticas, etc.[20, 21, 22]. Uno de los elementos no muy común en esta área utilizado para formar compuestos con ligantes del tipo salicilideniminas es el Ru, ya que éste mantiene un balance apropiado en el ambiente estérico y electrónico alrededor de él, permitiendo tener un control sobre la actividad, estabilidad y quimioselectividad del compuesto obtenido; algunos de estos compuestos son quirales o inmovilizados sobre soportes sólidos, lo que les permite tener una selectividad sobre ligantes específicos y ser utilizados en multitud de transformaciones orgánicas e inorgánicas, dentro de las que destacan diversidad de reacciones catalíticas, como los son la hidrogenación, oxidación, epoxidación, isomerización, descarbonilación, metátesis de olefinas, entre otras [23].

2.4 Salicilideniminas y metales de transición

Acercándonos más hacia el tema de interés particular en este trabajo, se profundizará en las reacciones entre bases de Schiff derivadas de salicilaldehído con metales de transición, así como de los estudios hasta esta fecha encontrados que tratan sobre este tema.

2.4.1 Ligantes "Salen"

Los ligantes conocidos como tipo *Salen* se obtienen cuando dos equivalentes de salicilaldehído se combinan con una diamina. Aunque el término *Salen* se usó originalmente para describir las bases de Schiff tetradentadas derivadas de etilendiamina (Fig. 5), el término más general para este tipo de ligantes o ligantes "tipo *Salen*" es el que los describe como la clase de ligantes tetradentados [O, N, N, O] (Fig. 8). La presencia de átomos donadores de electrones (oxígeno y nitrógeno) les confiere a este tipo de ligantes la capacidad de formar quelatos estables.

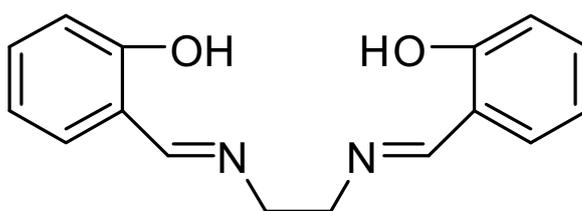


Figura 8. Ligante Salen.

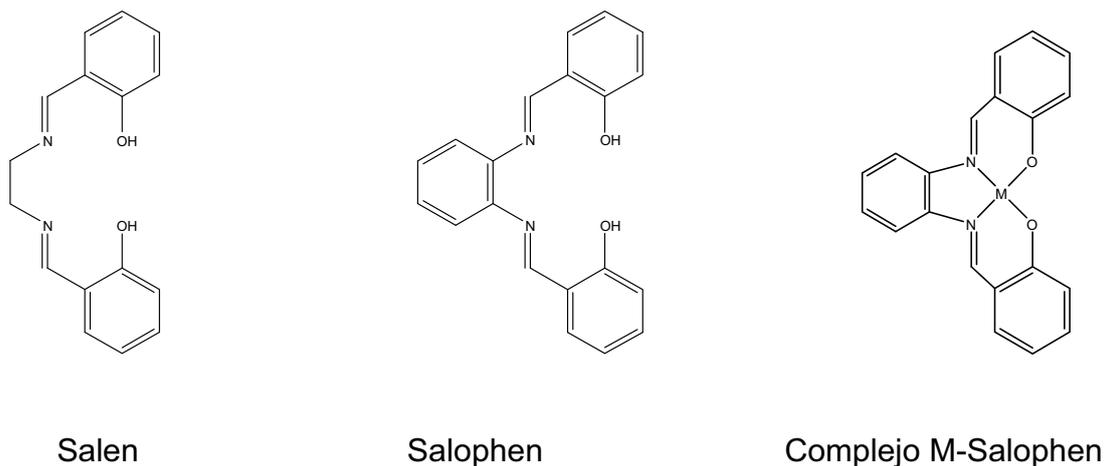


Figura 9. Ligantes Salen, Salophen y un compuesto de coordinación tipo Metal-Salen.

La introducción de otros grupos funcionales y las modificaciones al esqueleto orgánico de la molécula han permitido mejorar y modular las propiedades de los compuestos. Un ejemplo es la longitud de las cadenas alifáticas presentes en los compuestos Salen, pues se sabe que éste es uno de los factores que afecta las propiedades electroquímicas y espectroscópicas del centro metálico [24].

2.4.2 Estudio y desarrollo de compuestos de coordinación con ligantes Salen

Desde la década de los años ochenta P. A. Vigato y S. Tamburini, han dedicado gran parte de su trabajo al estudio de las propiedades químicas y el desarrollo sintético de distintos tipos de bases de Schiff [25, 26], entre las que destacan las del tipo *Salen*. En el año de 1998, generaron una serie de compuestos, utilizando como centros de coordinación iones de metales d y f y como ligantes una gran diversidad de bases de Schiff acíclicas funcionales, sintetizadas mediante reacciones de condensación entre el 2,6-diformil-4-clorofenol y la apropiada poliamina (o utilizando el derivado mono, di- o tri-formil adecuado), para posteriormente realizar una subsecuente reacción de condensación con una mono o di-amina primaria, con lo que logran introducir a la estructura del ligante más átomos donadores, con los que brindan funcionalidad a los sistemas macrocíclicos y macroacíclicos formados. Posteriormente, Yamada [27] publicó un texto donde conjunta los avances hasta esa fecha alcanzados en el estudio y desarrollo de los aspectos estereoquímicos de

compuestos de coordinación de ligantes tipo *Salen* con iones metálicos de la primer serie de transición, como Ni(II), Cu(II), Co(II) y Co(III) y se habla extensamente acerca de sus propiedades magnéticas, de las geometrías que por lo general adoptan, así como de los distintos números de coordinación que pueden presentar estos centros metálicos, dependiendo del ligante al que se coordinen [28].

Poco tiempo después, en el periodo de 2000-2008 Tamburini y colaboradores [29, 30] publicaron documentos en los que condensan los avances en el desarrollo de novedosos sistemas de compuestos metálicos con bases de Schiff, su enfoque en estos trabajos está dirigido hacia los compuestos macroacíclicos y macrocíclicos, que pueden ser tanto simétricos o asimétricos y de los que derivan compuestos bi- y polinucleares tanto homo- como heterometálicos. En estas publicaciones se muestra la diversidad de nuevas rutas sintéticas que se han utilizado para generar estos compuestos, las condiciones adecuadas para su síntesis y purificación, las propiedades intrínsecas de cada compuesto, entre las que destacan la geometría y número de coordinación del centro metálico, el comportamiento magnético, el reconocimiento selectivo de moléculas neutras o cargadas que poseen algunos de estos compuestos, etc.

2.4.3 Estudio de sistemas de bases de Schiff tridentadas derivadas de salicilaldehído

Se han estudiado y empleado diversidad de bases de Schiff tridentadas derivadas de Salicilaldehído, en las que generalmente se utilizan átomos donadores N, O, P, S [31, 32, 33].

Un área en la son muy utilizados este tipo de ligantes tridentados es en la bioquímica, especialmente en la bioinorgánica, dentro de los cuales destacan las tiosemicarbazonas, las cuales contienen en su estructura un sistema de átomos donadores N-S-O, o, N-N-O. Algunas tiosemicarbazonas y pocos de sus compuestos metálicos han mostrado actividad antibacterial, antitumoral, antituberculosa y antimicótica [34], donde se corrobora la relevancia de la coordinación química de las tiosemicarbazonas.

Una de las grandes aplicaciones de las bases de Schiff tridentadas, es su capacidad para formar sistemas mono- o polinucleares (los cuales pueden ser acíclicos o cíclicos), un ejemplo de esto son las bases de Schiff derivadas de la condensación de salicilaldehído con 1,2-aminodietano ó 1,2-diaminobenceno las cuales reaccionan con sales de lantánidos (III) formando $[Ln(L)_3]$, en donde 2 centros lantánidos están enlazados entre ellos por una de las tres bases de Schiff desprontonadas, actuando como ligante puente, vía 2 átomos de O fenoxo. Posteriormente el compuesto $[Ln(L)_3]$ obtenido se hace reaccionar con diversidad de compuestos de coordinación en donde el centro metálico es un metal de la primera serie de transición, dando como resultado un compuesto binuclear donde los dos centros de coordinación están puenteados por dos oxígenos fenólicos [¹⁶].

Las bases de Schiff tridentadas derivadas de Salicilaldehído representan uno de los pilares más importantes en el desarrollo y trascendencia del presente trabajo, ya que para el futuro se desea sintetizar ligantes potencialmente binucleares compartimentados, con un sistema de átomos donadores S-N-P; para posteriormente formar compuestos derivados de estos ligantes con diversidad de metales de transición como centros de coordinación.

3. Objetivos

a) General

Como principal objetivo se desea conocer más a fondo las propiedades y características de los compuestos de coordinación de metales de transición con ligantes tipo Base de Schiff bidentados y potencialmente tridentados, que contienen átomos donadores de nitrógeno, oxígeno y fósforo.

b) Particulares

- Sintetizar y caracterizar el ligante 2-((3-(difenilfosfin)propilamin)metil)fenol que se obtiene a partir de la condensación de salicilaldehído con 3-difenilfosfin-1-aminopropano.

-Sintetizar y caracterizar mediante diversas técnicas espectroscópicas y de Análisis Elemental compuestos de coordinación con el ligante 2-((3-(difenilfosfin)propilamin)metil)fenol y como centros metálicos Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Pd(II) y Pt(II).

4. Desarrollo experimental

4.1 Reactivos

Las siguientes sustancias: PPh_3 , Li (metálico), $\text{K}[\text{PtCl}_4]$, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, C_6H_{14} , Salal (salicilaldehído), Et_3N , $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{AcO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{AcO})$, $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ fueron obtenidas de Sigma-Aldrich. El $\text{Bu}^t\text{OK}/\text{Bu}^t\text{OH}$ fue preparado a partir de Bu^tOH y $\text{K}(\text{AcO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de Baker. El THF empleado fue secado con Na metálico y destilado antes de usarlo.

Las mediciones de masa se realizaron en una balanza OHAUS Explorer ($d=0.1$ mg); las mediciones volumétricas se realizaron con micropipetas Eppendorf y con pipetas volumétricas Pyrex y Kimax de diferentes capacidades.

4.2 Espectroscopia IR

Los análisis fueron realizados en el laboratorio de Espectroscopía de Infrarrojo de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM. Los espectros fueron obtenidos en un equipo Perkin Elmer FTIR-1605. Las muestras se prepararon utilizando el método de pastilla de KBr. Las señales obtenidas son reportadas en cm^{-1} . La región de frecuencias utilizada para el análisis fue de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3 Espectroscopia de Masas

Los experimentos fueron obtenidos en el laboratorio de Espectrometría de Masas de la USAI. Se utilizó un equipo Thermo-Electron DFS (Double Focus Sector), con introducción directa de la muestra. El método de análisis fue FAB^+ , el gas de bombardeo fue Argón. Los resultados se reportan en m/z vs A .

4.4 Resonancia Nuclear Magnética

Los experimentos se realizaron en el departamento de RNM de la USAI. El equipo de RMN empleado fue un Varian Unity INOVA de 300 MHz (empleando como referencia TMS, $\delta=0$). Los resultados son reportados en ppm.

4.5 Análisis elemental

Los análisis se realizaron en la USAI y se utilizó un equipo Fisions EA 1108. Los resultados se reportan en porcentaje de abundancia.

4.6 Susceptibilidad magnética

Se utilizó una balanza Johnson Matthey. Las muestras fueron analizadas en el Laboratorio 2-C del Edificio C en la Facultad de Química, UNAM. Los resultados se reportan en MB (Magnetones de Bohr).

4.7 Espectroscopía UV-Visible

El equipo de UV-Visible utilizado fue un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8453. Los análisis se realizaron en el Laboratorio 100 de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Química, UNAM.

4.8 Difracción de rayos X

Los experimentos se realizaron en la USAI en el área de Difracción de Rayos X de monocristal. El equipo utilizado fue un difractómetro Gemini "A", marca Oxford Diffraction. Los datos de los compuestos L_2Cu y $L_2Co(AcO)$ fueron adquiridos a 298 K, para el compuesto L_2Ni la temperatura fue 293 K. El programa utilizado para coleccionar datos fue CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.31, la

reducción de datos se hizo con el programa CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.31. La solución y refinamiento de las estructuras de rayos X se realizaron con los programas SIR2004 (Giacovazzo et al, 2004) y SHELXL-97 (Sheldrick, 1997), para la generación de las figuras y tablas de rayos X se utilizaron programas contenidos en la paquetería de WinGX versión 1.80.05 (Farrugia, 1999).

4.9 Preparación de Difenilfosfina

PPh₂H. La preparación de esta sustancia se realizó de acuerdo al siguiente esquema el cual se basa en un método reportado en la literatura³⁵:



Figura 10. Reacción de síntesis de la difenilfosfina.

En un matraz redondo de 3 bocas de 500mL (adaptado con agitador magnético) y bajo atmósfera de N₂, se colocó PPh₃ (20,0333g, 76,4 mmol) y 200 mL de THF, a esta disolución se agregó Li (1,10g, 158 mmol) en pequeños trozos. La disolución se torna lentamente a un color rojo intenso y se deja en agitación a temperatura ambiente por 48 horas. La disolución restante es puesta en baño de hielo-agua y es tratada bajo agitación, con 100mL de agua desoxigenada para hidrolizar el difenilfosfuro de Litio. Durante la adición del agua, la disolución se torna incolora. Durante la hidrólisis se aprecia la precipitación de LiOH. En este punto, bajo flujo de N₂ se agregaron 80mL de éter etílico y se transfiere la mezcla a un embudo de separación (bajo N₂); se agita vigorosamente para extraer la fosfina con el éter. La fase orgánica superior que contiene la fosfina es separada, y la fase acuosa es tratada de nuevo con 30 mL de éter etílico. Las fracciones orgánicas son colectadas en un matraz bola y se agrega sulfato de sodio para eliminar rastros de humedad; se filtra la disolución en un matraz bola de 150mL y se evapora el éter en un rotavapor. El producto crudo obtenido se destiló empleando un horno de bolas, (destilador Kugelrohr), obteniéndose 7,8283g (55,38%) de difenilfosfina.

El producto obtenido se caracterizó por medio de RNM de ^1H (Figura) y ^{31}P (Figura).

En el espectro de RNM de ^1H las señales que aparecen entre 7,4 ppm (protón c) y 7,6 ppm (protón b) pertenecen a los protones de los anillos aromáticos, cuyas integrales concuerdan con 10 protones. Las señales en 5 y 5,8 ppm que integran cada una para 0,5 ^1H , se pueden asignar al protón unido al fósforo, que debido al acoplamiento con este núcleo se observa como un doblete ($J_{\text{PH}}=218\text{ Hz.}$).

En el caso de la resonancia de fósforo 31, se observa una única señal cerca de -40 ppm, la cual corresponde al único átomo de ^{31}P presente en la difenilfosfina.

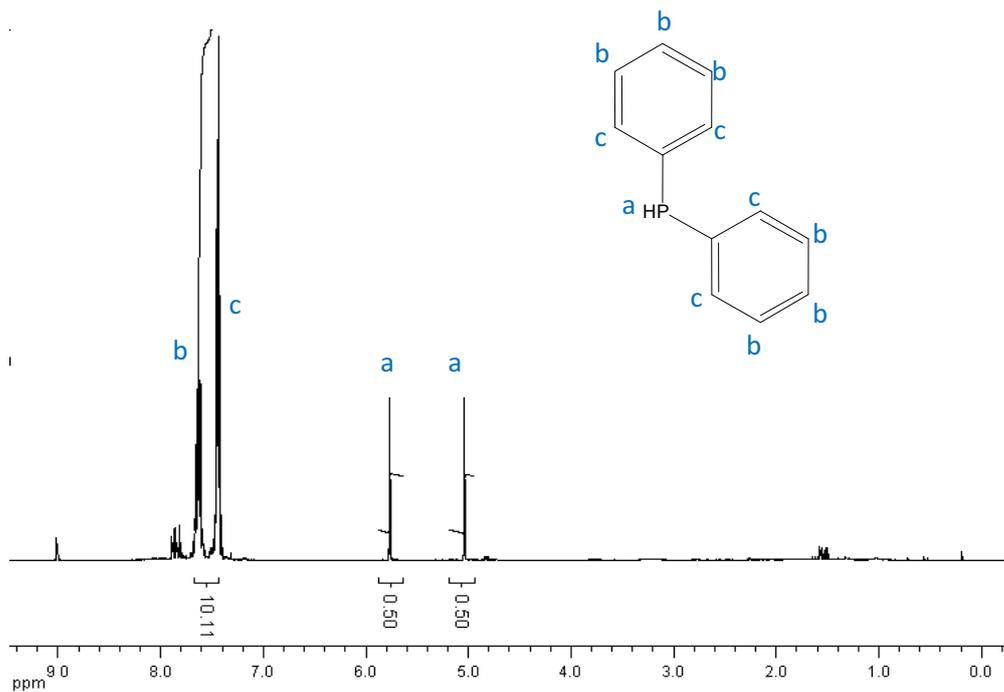


Figura 11. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para la difenilfosfina.

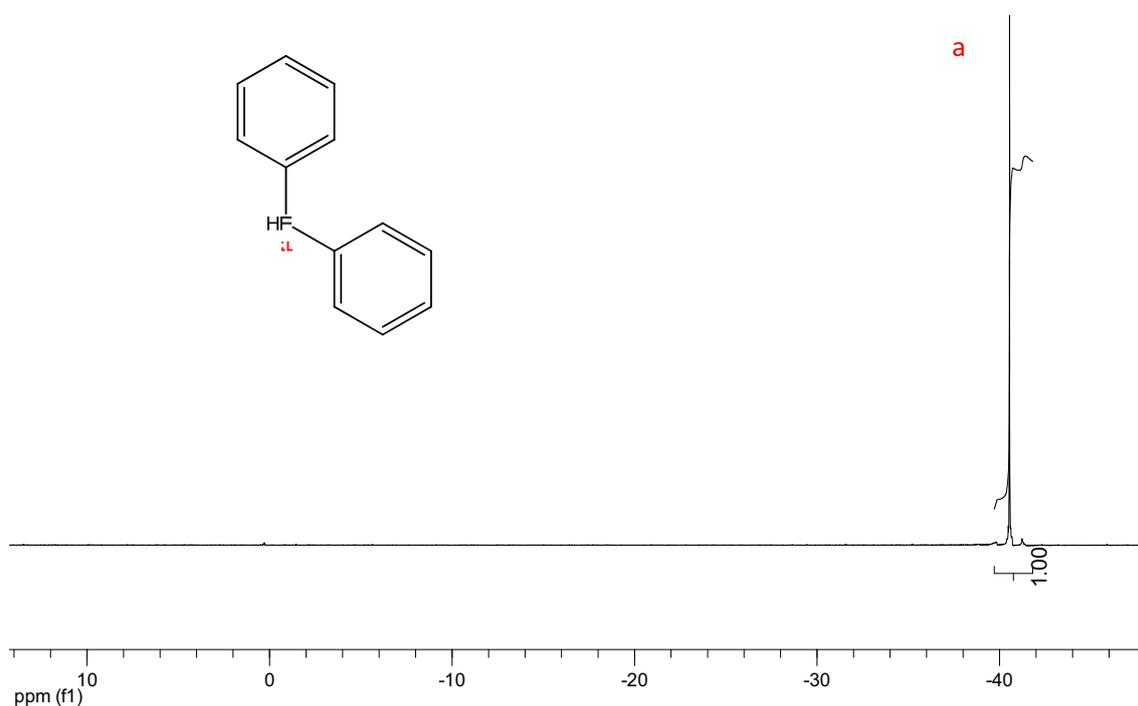


Figura 12. Espectro de RMN ^{31}P (CDCl_3) para la difenilfosfina.

4.10 Preparación del precursor del ligante amino-fosforado (3-difenilfosfin-1-aminopropano).

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPH}_2$. La preparación de esta sustancia se efectuó empleando una modificación a un método reportado en la literatura³⁶: a una suspensión de $\text{Bu}^t\text{OK}/\text{Bu}^t\text{OH}$ (14,458g, 77,69mmol) en THF seco y recién destilado (100mL) se agregó PPh_2H (5,4336mL, 31,25mmol) bajo agitación, flujo de N_2 y a temperatura ambiente. La mezcla resultante permanece en agitación por un lapso de 40 minutos, durante este tiempo la disolución desarrolla un color anaranjado intenso. Transcurrido este tiempo la mezcla se enfría en un baño de hielo y se adicionan lentamente 3,75g, (28,82mmol) de $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$. La mezcla resultante se dejó en agitación por 76 h. Durante este período se permite que la mezcla incremente gradualmente la temperatura hasta alcanzar la temperatura ambiente. Conforme transcurre la reacción se observa la pérdida paulatina de color. Transcurrido el tiempo de reacción, el disolvente es removido por evaporación y se agrega

lentamente una disolución de HCl 10% hasta obtener un pH ácido (aproximadamente pH=3). La mezcla resultante es lavada con benceno (2x50mL) y posteriormente es alcalinizada con una disolución de NaOH al 10 %. El producto se extrae con benceno (3x50mL) y la fase orgánica resultante se seca con $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{anh})}$. La disolución se filtra y se evapora el benceno. El crudo colorido es redissuelto en éter y se pasa a través de una pequeña columna de alúmina, eluyendo con éter etílico. Después de evaporar éter se obtienen 3,6692g del producto deseado (51,88%).

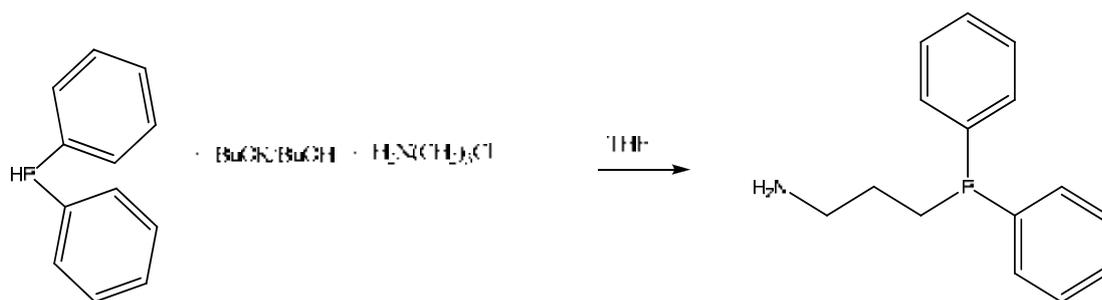


Figura 13. Reacción de síntesis del precursor del ligante.

Al igual que en el caso de la difenilfosfina se obtuvieron espectros de RNM ^1H y ^{31}P (Figuras 14 y 15 respectivamente).

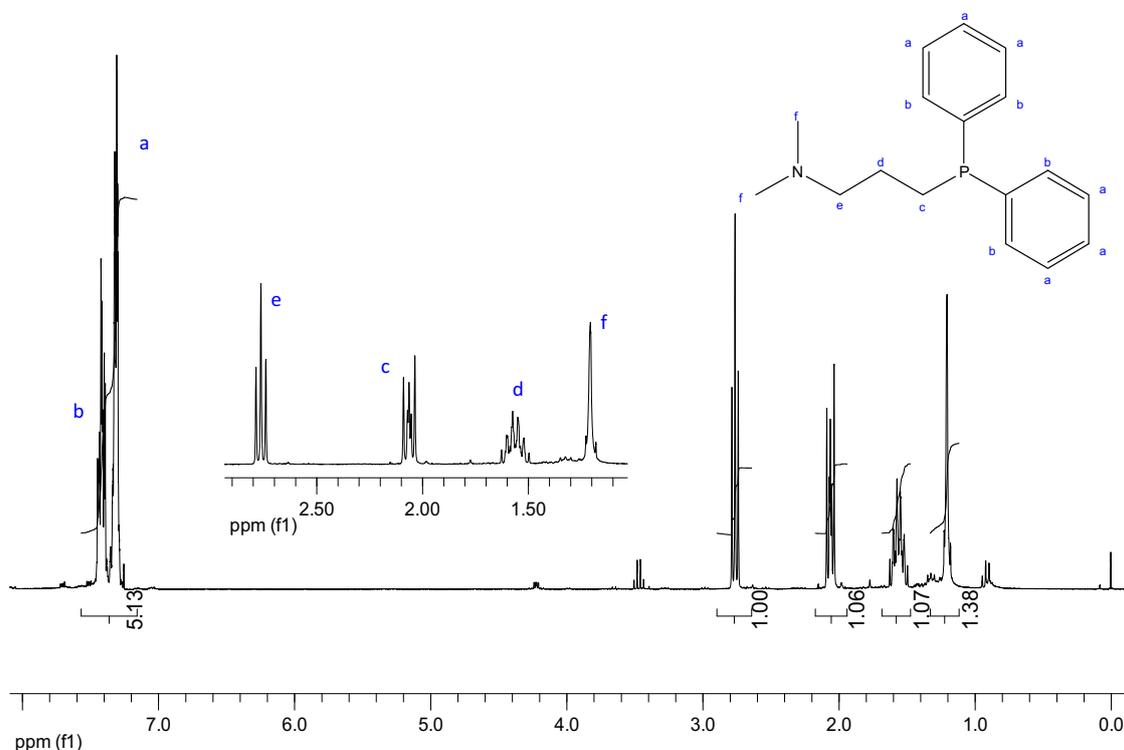


Figura 14. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para la 3-difenilfosfin-1-aminopropano.

En el caso de la resonancia de fósforo 31, se observa una única señal cerca de -25 ppm (señal a), la cual corresponde al único átomo de ^{31}P presente en la difenilfosfina.

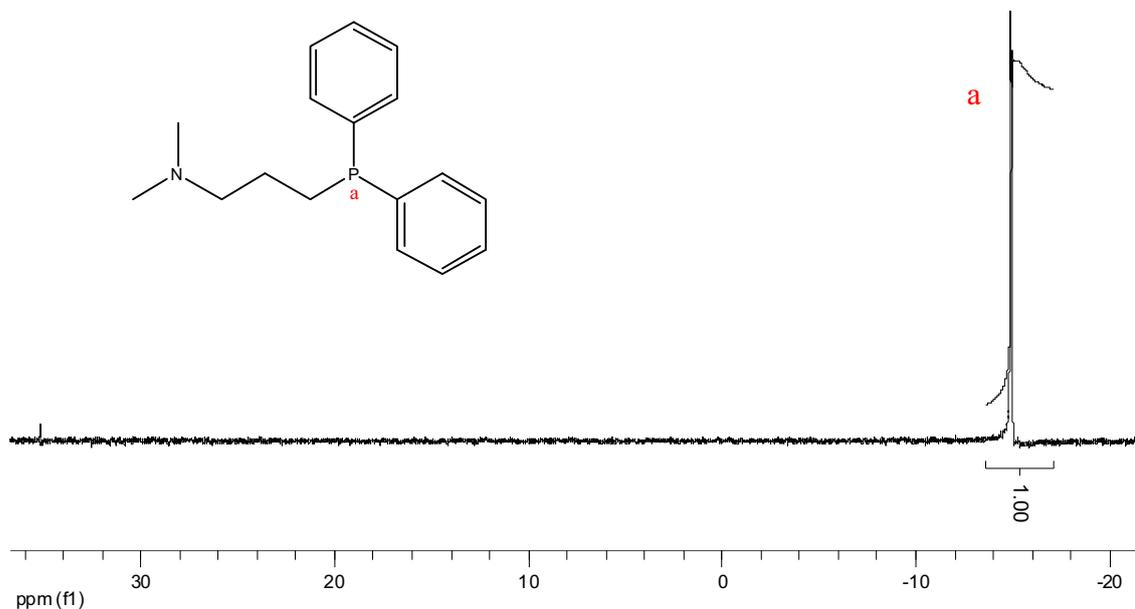


Figura 15. Espectro de RMN ^{31}P (CDCl₃) para la 3-difenilfosfin-1-aminopropano.

4.1.1 Síntesis de los compuestos

La reacción general de síntesis es la siguiente:

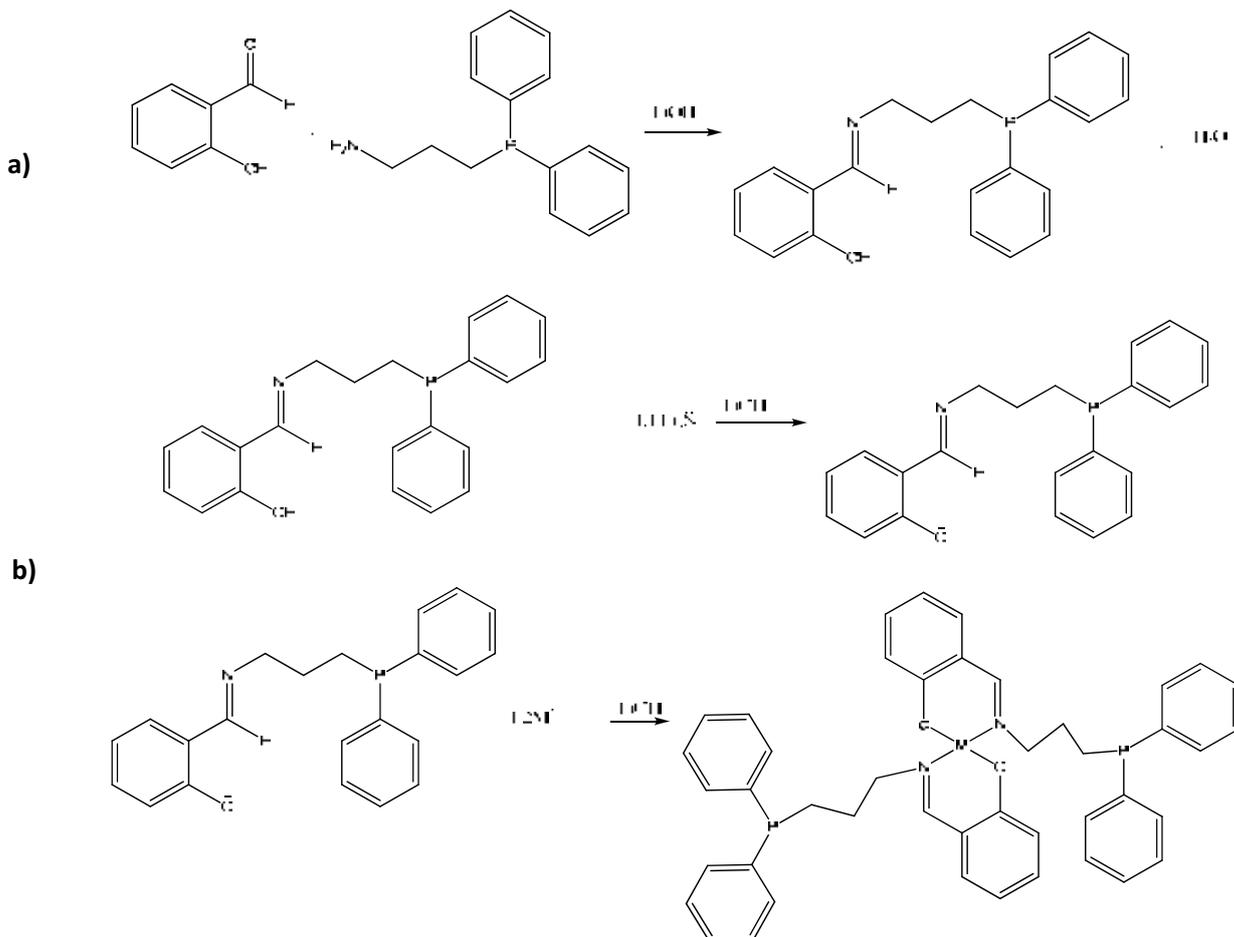


Figura 16. a) Formación in situ de la base de Schiff y b) reacción general de la síntesis de los compuestos.

L_2Ni . A una disolución de salicilaldehído (0,0795g, 0,650mmol) en EtOH (10mL) se adicionó $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (0,1582g, 0,650mmol) previamente disuelto en EtOH (5mL), la disolución adquiere un color amarillo, se deja en agitación por 1h. Se agrega Et_3N (0,0723g, 0,715mmol), se observa un aumento en la intensidad de la coloración amarilla. Posteriormente se agrega $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,09451g,

0,325mmol) previamente disuelto en EtOH (10mL), la disolución adquiere un color amarillo verdoso, la formación inmediata de un precipitado amarillo indica la formación de un producto. Se deja agitando por 30 minutos. El precipitado es filtrado y lavado con éter etílico frío. Rendimiento 0,2236g (96%).

L₂Cu. A una disolución de salicilaldehído (0,0795g, 0,650mmol) en EtOH (10mL) se adicionó H₂NCH₂CH₂CH₂PPH₂ (0,1449g, 0,594mmol) previamente disuelto en EtOH (5mL), la disolución adquiere un color amarillo, se deja en agitación por 1h. Se agrega Et₃N (0,066g, 0,654mmol), se observa un aumento en la intensidad de la coloración amarilla. Posteriormente se agrega Cu(AcO) (0,0540g, 0,297mmol) previamente disuelto en EtOH (10mL), la disolución adquiere un color verde olivo, la formación inmediata de un precipitado verde indica la formación de un producto. Se deja agitando por 30 minutos. El precipitado es filtrado y lavado con éter etílico frío. Rendimiento 0,1820g (81%).

L₂Co(AcO). A una disolución de salicilaldehído (0,0798g, 0,653mmol) en EtOH (10mL) se adicionó H₂NCH₂CH₂CH₂PPH₂ (0,1588g, 0,653mmol) previamente disuelto en EtOH (5mL), la disolución adquiere un color amarillo, se deja en agitación por 1h. Se agrega Et₃N (0,073g, 0,718mmol), se observa un aumento en la intensidad de la coloración amarilla. Posteriormente se agrega Co(AcO)₂ (0,082g, 0,326mmol) previamente disuelto en EtOH (10mL), la disolución adquiere un color púrpura muy intenso, se deja agitando por media hora más, después de 24 horas de reposo en un lugar fresco y seco se observa la formación de un producto de color púrpura. El precipitado es filtrado y lavado con éter etílico frío. Rendimiento 0,2212g (90%).

L₂Zn. A una disolución de salicilaldehído (0,0754g, 0,617mmol) en EtOH (10mL) se adicionó H₂NCH₂CH₂CH₂PPH₂ (0,1502g, 0,617mmol) previamente disuelto en EtOH (5mL), la disolución adquiere un color amarillo, se deja en agitación por 1h. Se agrega Et₃N (0,0687g, 0,679mmol), se observa un aumento en la intensidad de la coloración amarilla. Posteriormente se agrega Zn(AcO)₂ • 2H₂O (0,0679g, 0,309mmol) previamente disuelto en EtOH (10mL), la disolución adquiere una coloración amarilla-rojiza, no se observa formación de precipitado, por lo que se evapora el disolvente; se obtiene un líquido viscoso de color ambar, el cual es

tratado con éter etílico para inducir la formación de un precipitado. Se evapora de nuevo el disolvente y se agrega de nuevo EtOH, de esta manera alternando disolventes (evaporando previamente cada disolvente) y con la ayuda de un baño de ultrasonido se obtiene un precipitado de color blanco mate. El precipitado es filtrado y lavado con éter etílico frío. Rendimiento 0,0404g (17,18%).

L₂Pd. A una disolución de salicilaldehído (0,0754g, 0,617mmol) en EtOH (10mL) se adicionó H₂NCH₂CH₂CH₂PPH₂ (0,1502g, 0,617mmol) previamente disuelto en EtOH (5mL), la disolución adquiere un color amarillo, se deja en agitación por 1h. Se agrega Et₃N (0,069g, 0,679mmol), se observa un aumento en la intensidad de la coloración amarilla. Posteriormente se agrega Pd(AcO)₂ (0,1386g, 0,617mmol) previamente disuelto en EtOH (10mL), la disolución adquiere un color amarillo. Al igual que en el caso del compuesto L₂Zn no se observa formación de precipitado, por lo que se evapora el disolvente, obteniéndose un líquido viscoso de color rojo, el cual es tratado con éter etílico para inducir la formación de un precipitado. Se evapora de nuevo el disolvente y se agrega de nuevo EtOH, de esta manera alternando disolventes (evaporando previamente cada disolvente) y empleando un baño ultrasónico se obtiene un precipitado de color anaranjado. El precipitado es filtrado y lavado con éter etílico frío. Rendimiento 0,1920g (69%).

L₂Pt. A una disolución de salicilaldehído (0,074g, 0,604mmol) en EtOH (10mL) se adicionó H₂NCH₂CH₂CH₂PPH₂ (0,1470g, 0,604mmol) previamente disuelto en EtOH (5mL), la disolución adquiere un color amarillo, se deja en agitación por 1h. Se agrega Et₃N (0,067g, 0,665mmol), se observa un aumento en la intensidad de la coloración amarilla. Posteriormente se agrega KPtCl₄ (0,2508g, 0,607mmol) previamente disuelto en la menor cantidad de agua posible (10 mL), la disolución adquiere un color amarillo claro, se deja agitando por media hora más, se obtiene un precipitado de color blanco mate. El precipitado es filtrado y lavado con éter etílico frío. Rendimiento 0,1125g (34%).

5. Resultados

5.1 Compuesto L₂Ni

Espectroscopía Infrarojo.

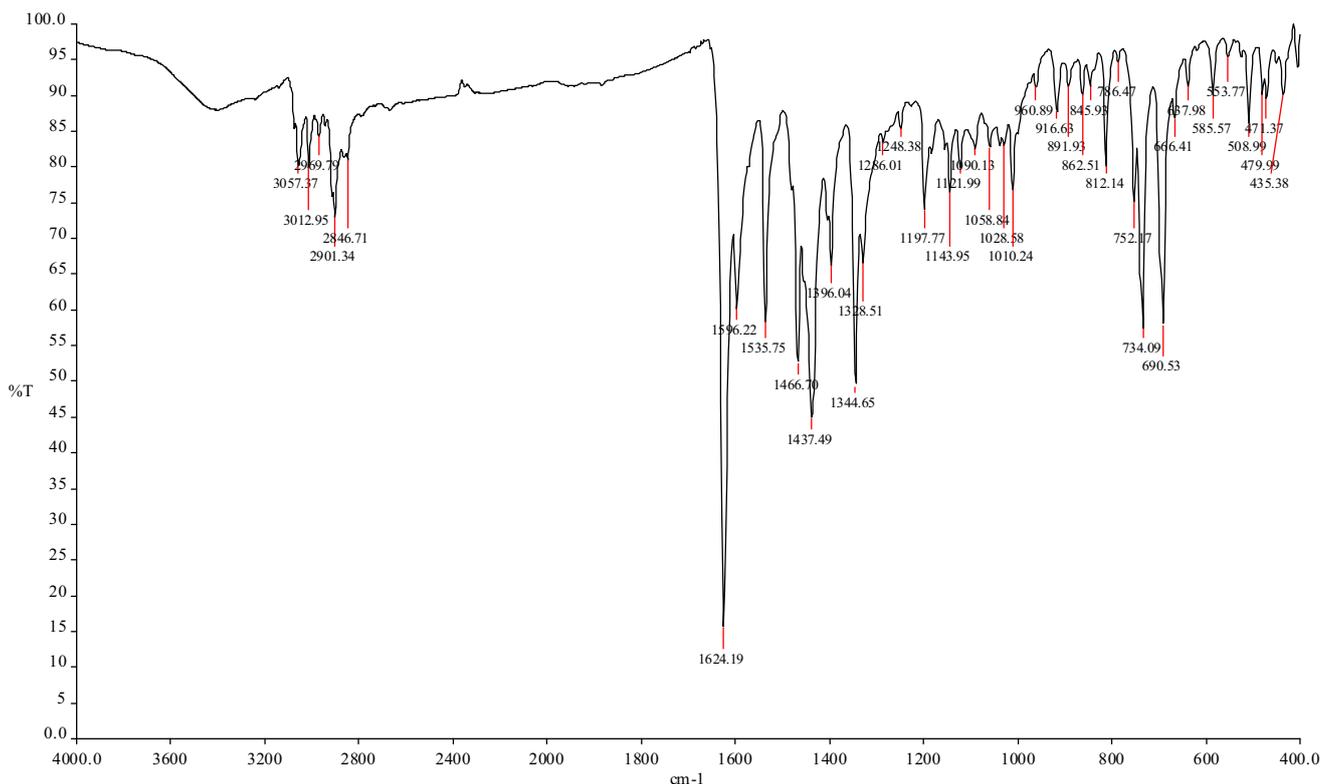


Figura 17. Espectro de IR del compuesto L₂Ni.

La banda en 2901 cm⁻¹ corresponde a la vibración generada por el alargamiento del enlace C-H en cadenas alifáticas saturadas; congruentes para este sistema se observan las bandas en 1437 cm⁻¹ y 1466 cm⁻¹ que corresponden a la frecuencia de vibración producida por deformaciones en el enlace C-H. La banda en 3012 cm⁻¹ así como las bandas en 734 cm⁻¹ y 690 cm⁻¹ pertenecen a los sistemas aromáticos presentes en la estructura del compuesto, son representativas de las vibraciones producidas por la elongación del enlace Arilo-H y por la monosustitución del anillo bencénico (los anillos aromáticos directamente enlazados al P) respectivamente. La banda en 752 cm⁻¹ es característica de una disustitución tipo meta del anillo

bencénico derivado del salicilaldehído, cuyos átomos sustituyentes son N y O; la banda intensa en 1624 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace -C=N- perteneciente a la imina representativa del compuesto en estudio [37].

Espectrometría de Masas

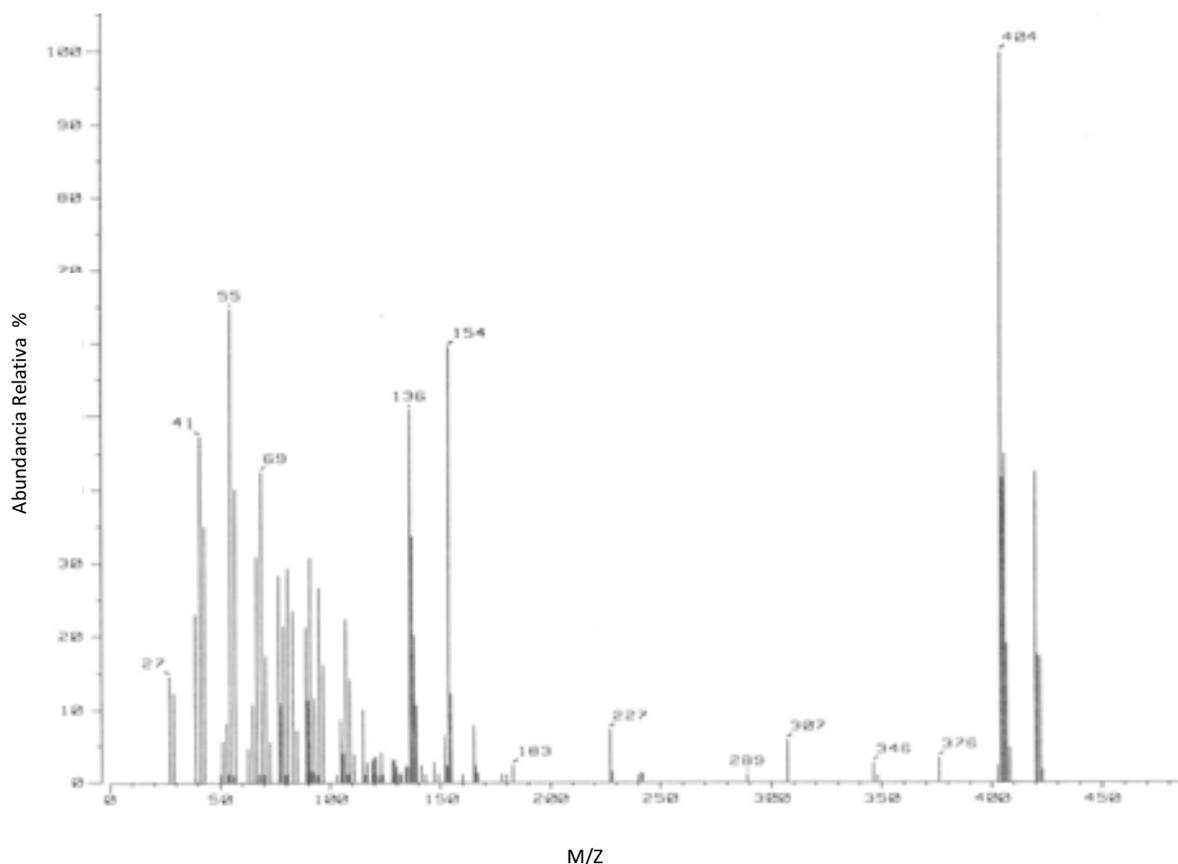


Figura 18. Espectro de Masas del compuesto L_2Ni .

El espectro muestra un ión en 423 M/Z , ($\text{NiLH}_2\text{O}^+ = 422$); del mismo modo se muestra el pico base en 404 M/Z que corresponde a la pérdida de un ligante. La distribución isotópica observada concuerda con la predicción teórica para NiL^+ : ($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{NiP}$), dicho patrón se muestra a continuación:

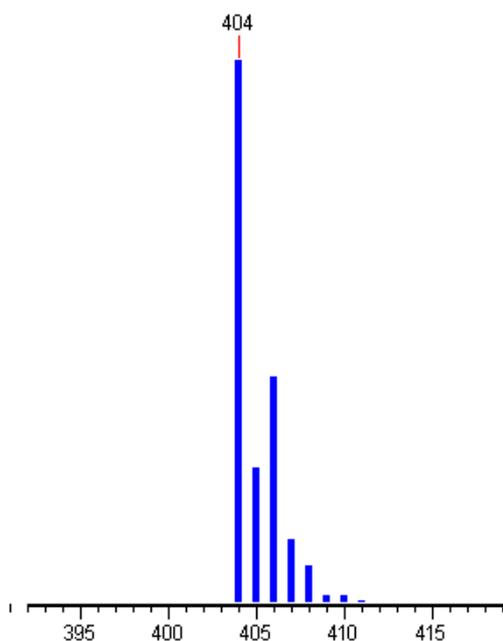


Figura 19. Distribución isotópica de la especie LNi⁺.

Tabla 1. Valores del patrón isotópico para la especie LNi⁺.

Masa	%
404	100
406	41,74
405	25,15
407	11,64
408	7
410	1,54
409	1,5
411	0,35
412	0,04

Las señales por debajo de 154 M/Z se atribuyen a la fragmentación de la matriz de alcohol 3-nitrobencílico utilizada en la ionización con Xe o Ar, de la cual son expulsados mediante un proceso de desorción los fragmentos cargados tanto positiva como negativamente [38].

Con estos resultados se puede corroborar que el Análisis Espectral de Masas coincide con la propuesta del producto, planteada para la reacción del ligante L con el centro metálico Ni(II).

Espectroscopía de UV-Visible

El análisis de UV-Vis se realizó con disoluciones del compuesto L₂Ni del orden de 10⁻⁵ y 10⁻⁶ M, el disolvente utilizado fue CHCl₃, el cual absorbe en la región de UV cerca de 250 nm. La obtención del coeficiente de absortividad molar (ϵ) se realizó utilizando el método de regresión lineal, graficando la absorbancia (A) a la longitud de onda (λ) especificada vs la concentración; esto se realiza para cada una de las disoluciones utilizadas. Sólo en el caso del compuesto de Ni(II) se ilustrará el gráfico utilizado para la obtención del coeficiente, en casos posteriores sólo se

mencionará el valor obtenido para este parámetro. A partir de la ecuación de la recta obtenida se encuentra el ϵ , que corresponde a la pendiente de dicha recta, las unidades en que se reporta son $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$.

En el espectro de UV-Vis para el compuesto L_2Ni , las dos señales observadas en el espectro se encuentran en la región del UV, a 246 y 381 nm respectivamente. La absorción en 246 nm presenta un coeficiente de extinción (ϵ) de $57650 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$, el cual debido a su intensidad puede asociarse a las transiciones tipo $\Pi \rightarrow \Pi^*$. La absorción en 381 nm presenta una ϵ de $7628 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$, la cual es una unidad de magnitud más pequeña que la anterior, lo que es consistente con transiciones del tipo de transferencia de carga ML. La cercanía de esta señal a la zona del visible explica que el compuesto en disolución presenta un color amarillo pálido.

Los efectos de transferencia de carga ocurren como resultado de un proceso de afinidad electrónica-energía de ionización opuesto al de la formación del enlace, la energía de este proceso es tan grande que solamente se obtiene empleando un fotón de alta energía que solo se observa en la región de UV.

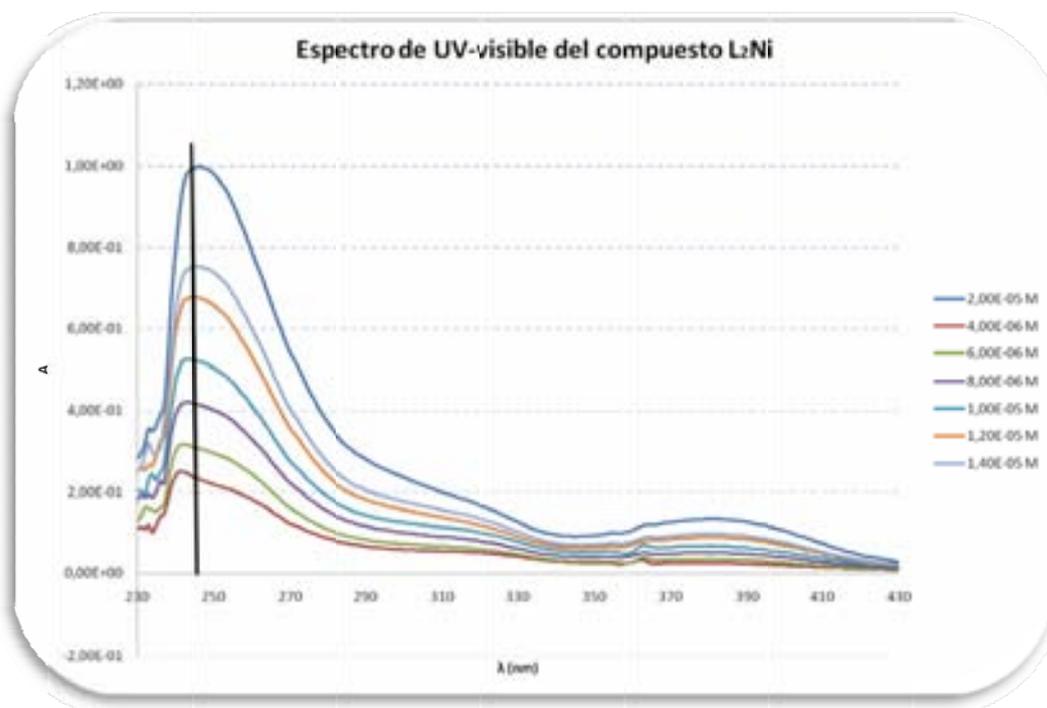


Figura 20. Espectro 1 de UV del compuesto L_2Ni .

La transferencia ocurre en realidad entre un orbital cuyo carácter es principalmente del ligante y un orbital que tiene carácter metálico [39]. Las gráficas utilizadas para la obtención del coeficiente se muestran a continuación al igual que los espectros de UV-Vis.

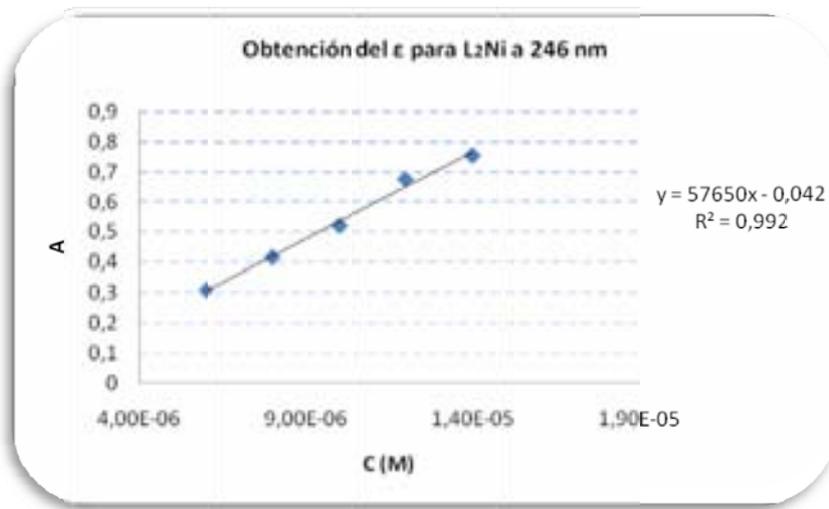


Figura 21. Gráfico para la obtención del coeficiente de absorción molar de L_2Ni a 246 nm.

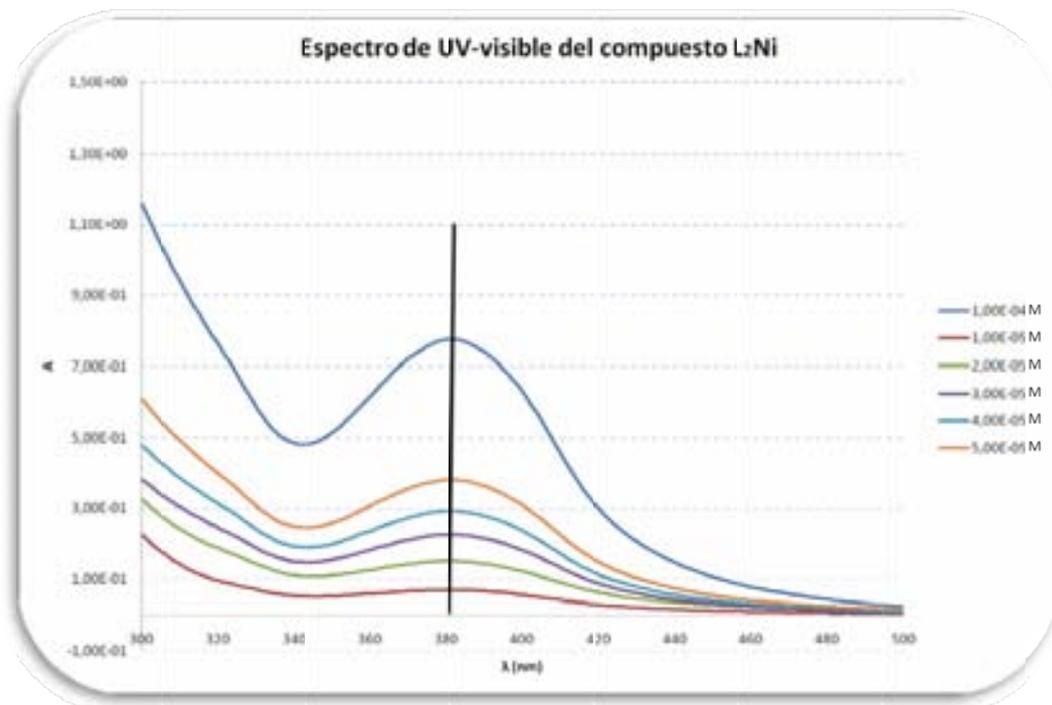


Figura 22. Espectro 2 de UV-Vis para el compuesto L_2Ni .

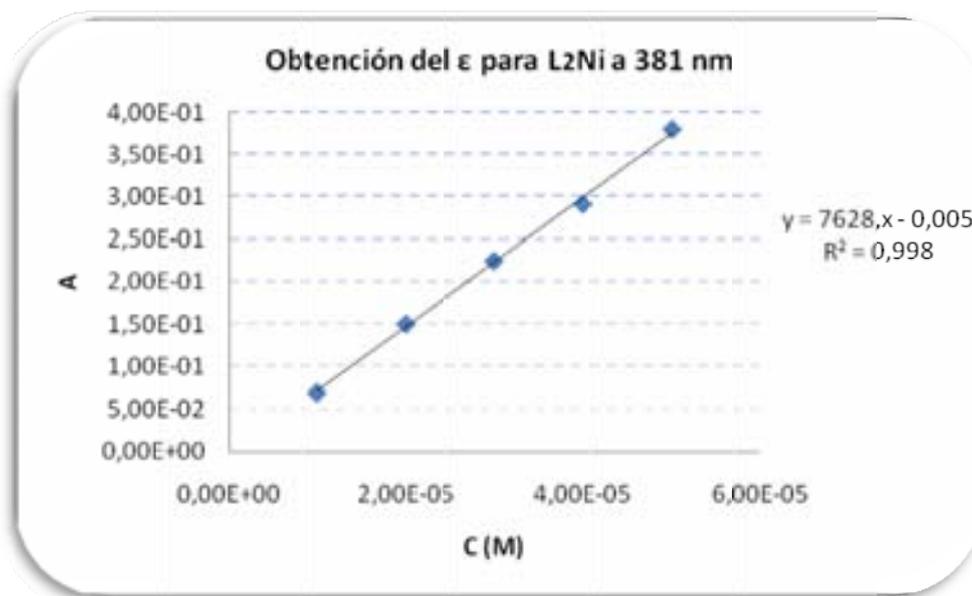


Figura 23. Gráfico para la obtención del coeficiente de absorptividad molar de L₂Ni a 381 nm.

Análisis Elemental

Los resultados experimentales del análisis elemental son muy cercanos a los calculados teóricamente, ya que los porcentajes de error al comparar ambos resultados es en todos los casos menor al 6% (Tabla 2).

Tabla 2. Resultados del Análisis Elemental de L₂Ni

(Fórmula Min. C₄₄H₂₂N₂O₂P₂Ni)

Elemento	% Calculado	% Encontrado	% Error
C	70,32	70,04	0,39
H	5,63	5,92	-5,17
N	3,72	3,50	5,8

Susceptibilidad Magnética

Utilizando las ecuaciones expresadas en el Anexo I, es posible encontrar el valor de μ (momento efectivo); este parámetro ayuda a determinar el número de electrones desapareados en el centro metálico.

Para el compuesto de Ni(II), los datos experimentales son los siguientes:

$$T = 22,5 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$m = 0,0865\text{g} \quad l = 1,66 \text{ cm}$$

$$C = 1,0060$$

$$R_0 = -031$$

$$R = 188$$

Con estos datos y utilizando la ecuación (2) del Anexo I se determina la susceptibilidad magnética para masa:

$$X_g = 4,23 \times 10^{-6} \text{ cm/g}$$

Con la ecuación (3) se determina la susceptibilidad molar:

$$X_m = 3,17 \times 10^{-4} \text{ cm/mol}$$

Utilizando datos reportados se hacen las correcciones diamagnéticas correspondientes (tabla 3) y se obtiene la susceptibilidad corregida (ecuación (4)):

$$X_{\text{corr}} = 3,66 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$$

Donde emu son unidades electromagnéticas ($1 \text{ emu} = 1 \text{ cm}^3$).

Tabla 3. Susceptibilidades diamagnéticas [$\times 10^{-6}$ (unidades de cgs) mol^{-1}] [40].

Átomo	
C (anillo bencénico)	-6,24
C (cadena alifática)	-6,00
N (cadena abierta)	-5,57
O (éter o alcohol)	-4,61
P	-26,3

Por último haciendo uso de la ecuación (6) se obtiene el momento efectivo en la muestra:

$$\mu = 2,94 \text{ MB}$$

MB= Magnetones de Bohr

El intervalo esperado [⁴¹] para el momento magnético de un núcleo de Ni(II) d^8 en un entorno octaédrico ó tetraédrico es 2,8-3,5. Como se puede notar el valor obtenido experimentalmente queda dentro de dicho intervalo.

Difracción de rayos X

Los monocristales utilizados en cada uno de los análisis fueron obtenidos por recristalización de los productos. El método empleado para recristalizar fue mediante difusión de disolvente; en todos los casos se disolvió el compuesto en cloroformo, el frasco que contenía esta disolución se colocó dentro de una cámara de difusión la cual contenía éter etílico. Debido a que el éter tiene un punto de ebullición menor al del cloroformo se evapora con mayor velocidad, por lo que estos vapores difunden dentro de la disolución de cloroformo y al mezclarse se induce la formación de un precipitado cristalino.

En el caso del compuesto L_2Ni se obtuvo un monocristal de color amarillo ambar (los datos cristalográficos y de refinamiento se pueden revisar en el Anexo II (punto 1)). El resultado de este análisis muestra que el centro metálico presenta una geometría octaédrica, en donde los átomos de N, O y P se encuentran coordinados al centro metálico. Las distancias de enlace entre cada uno de los átomos y el centro metálico así como algunos ángulos de enlace se muestran en la tabla 4.

El sistema cristalino es monoclinico, las dimensiones de la celda unitaria son:

$$\begin{array}{ll} a = 7,3750 \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ \\ b = 13,1430 \text{ \AA} & \beta = 92,138^\circ \\ c = 18,6100 \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ \end{array}$$

Tabla 4. Distancias y ángulos de enlace para L₂Ni.

Enlace	Distancia (Å) ^a
Ni-O	2,017(3)
Ni-N	2,071(3)
Ni-P	2,564(10)
Sistema	Ángulo (°) ^b
C(1)-P(1)-Ni(1)	119,93(14)
C(13)-P(1)-Ni(1)	104,64(14)
C(7)-P(1)-Ni(1)	122,43(13)
O(1)-Ni(1)-O(1)#1	180,0(2)
O(1)-Ni(1)-N(1)	91,12(12)
O(1)#1-Ni(1)-N(1)	88,88(12)
O(1)-Ni(1)-P(1)#1	95,58(9)
O(1)-Ni(1)-P(1)	84,42(9)
N(1)#1-Ni(1)-P(1)#1	83,32(9)
N(1)-Ni(1)-P(1)#1	96,68(9)
P(1)#1-Ni(1)-P(1)	180,00(6)

^a Los valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

#1 Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes (-x,-y,-z)

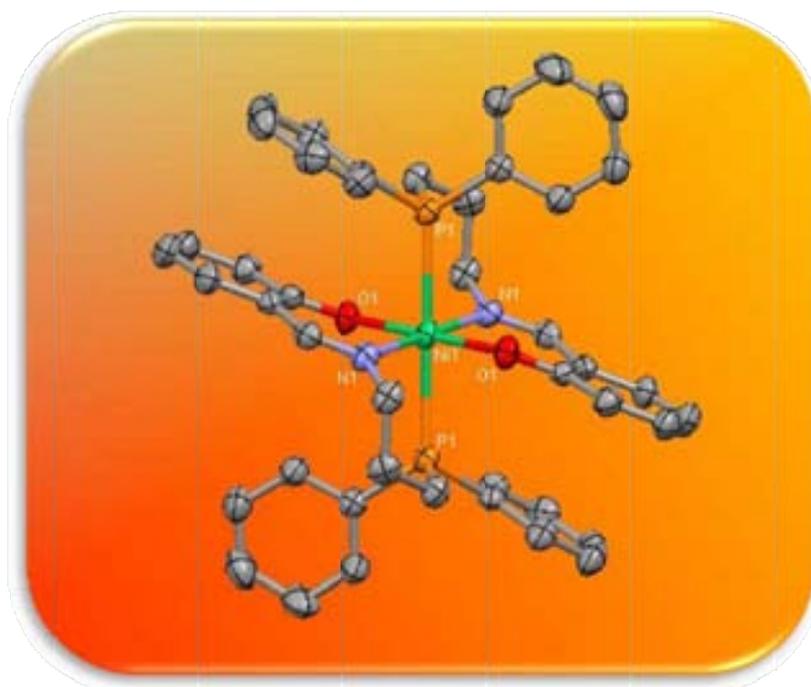


Figura 24 . Estructura de Rx determinada para L₂Ni.

5.2 Compuesto L₂Cu

Espectroscopía de IR

La banda en 1622 cm⁻¹ corresponde a la vibración del enlace -C=N- que es la imina presente en la estructura del compuesto. Las bandas en 2906 cm⁻¹ y 2858 cm⁻¹ corresponden a la vibración generada por el alargamiento del enlace C-H en la cadena alifática saturada de 3 carbonos, que adicionalmente presenta bandas en 1433 cm⁻¹ y 1452 cm⁻¹ que corresponden a la frecuencia de vibración producida por deformaciones en el enlace C-H. La banda en 3015 cm⁻¹ así como las bandas en 736 cm⁻¹ y 695 cm⁻¹ pertenecen a los sistemas aromáticos presentes en la estructura del compuesto, son representativas de las vibraciones producidas por la elongación del enlace Arilo-H y por la monosustitución del anillo bencénico (los anillos aromáticos directamente enlazados al P) respectivamente. La banda en 757 cm⁻¹ es característica de una disustitución tipo meta, en este caso del anillo bencénico derivado del salicilaldehído cuyos átomos sustituyentes son N y O.

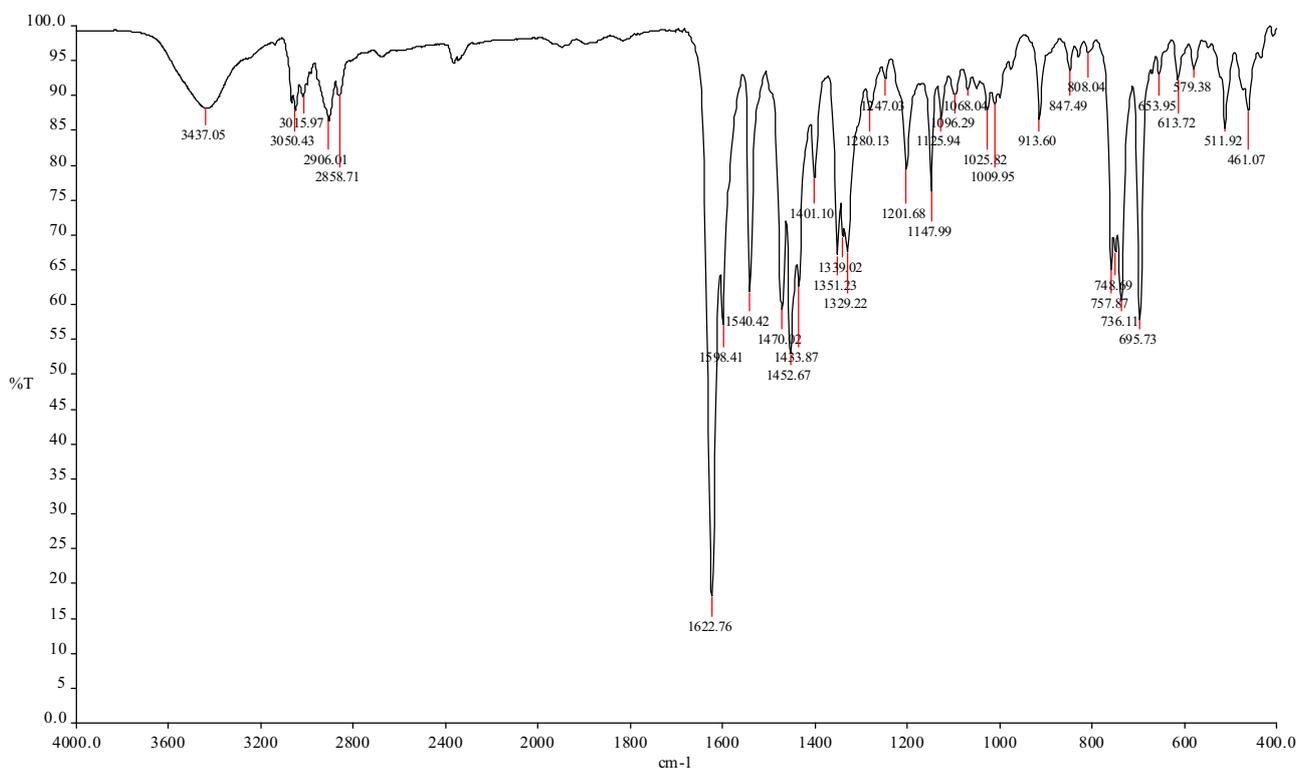


Figura 25. Espectro de IR del compuesto L₂Cu.

Espectrometría de Masas

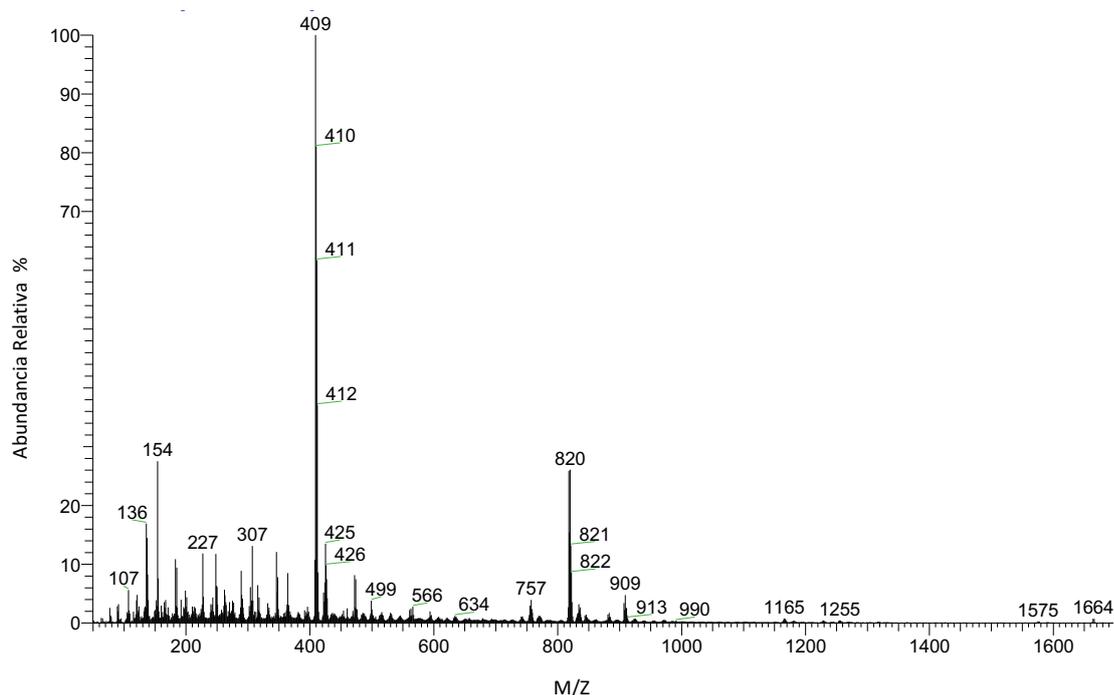


Figura 26. Espectro de Masas del compuesto L_2Cu .

Se observa el pico más abundante en 409 M/Z, el cual corresponde al patrón isotópico calculado para el sistema LCu^+ , lo que indica que esta señal representa la pérdida total de un ligante. La señal en 820 M/Z coincide con el patrón isotópico de la formación de un dímero, cuya fórmula condensada sería $L_2Cu_2^+$, los valores de porcentaje en relación a la masa para ambos patrones isotópicos se muestran a continuación:

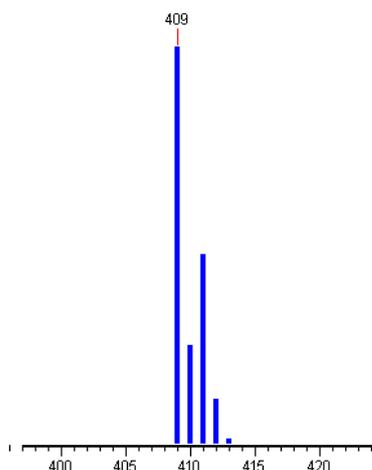


Figura 27. Distribución isotópica de la especie LCu^+ .

Tabla 5. Valores del patrón isotópico para la especie LCu^+ .

Masa	%
409	100
411	47,79
410	25,15
412	11,49
413	1,4
414	0,12

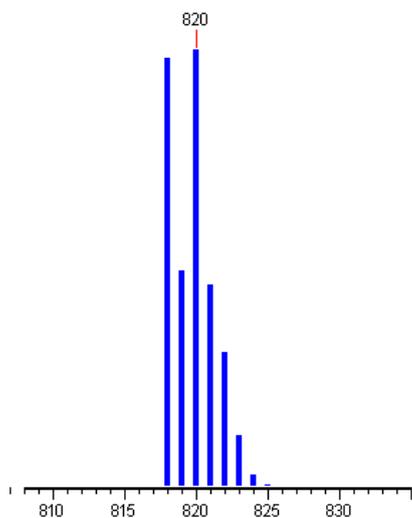


Figura 28. Distribución isotópica de la especie $L_2Cu_2^+$.

Tabla 6. Valores del patrón isotópico para la especie $L_2Cu_2^+$.

Masa	%
820	100
818	98,11
819	49,35
821	46,14
822	30,94
823	11,72

Espectroscopía UV-Visible

Se aprecian dos máximos de absorbancia, en 253 y 369 nm, y un hombro cerca de 323 nm, las tres señales se encuentran dentro de la zona del ultravioleta, los coeficientes de extinción molar son 65845, 52528 y 17716 $cm^{-1} M^{-1}$ respectivamente.

Las transiciones debidas a transferencias de carga tienen coeficientes de extinción del orden de 10^4 , es por esto que a las tres transiciones identificadas en el espectro de UV de este compuesto se les asocie con transferencias de carga ML, aunque también se les puede atribuir a transferencias del tipo $\Pi \rightarrow \Pi^*$, sin embargo, en presencia de un ión metálico transicional, las transiciones de más baja energía, con frecuencia son del tipo transferencia de carga metal-ligante, mientras que las de mayor energía corresponden a transiciones del tipo $\Pi \rightarrow \Pi^*$.

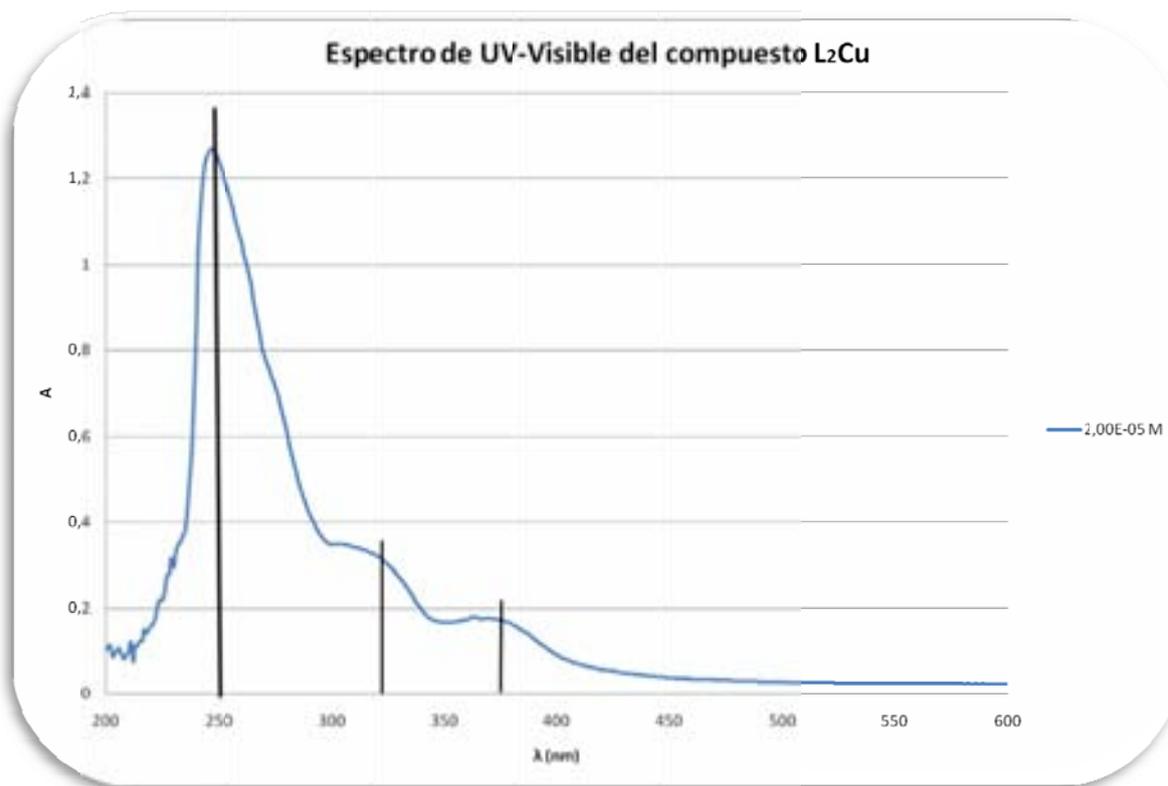


Figura 29. Espectro de UV-Vis para el compuesto L₂Cu.

Análisis Elemental

Los valores encontrados para el caso de C y N se encuentran por debajo de los calculados, probablemente la baja en estos porcentajes se deba a la presencia de especies que en su estructura no contienen C y N, como podrían ser moléculas de agua, pero un incremento a la masa por dichas moléculas aumentaría ligeramente el porcentaje calculado para hidrógeno, pero los resultados se acercan un poco más a lo calculado. La tabla 7 muestra los valores calculados para la especie L₂Cu·3H₂O (fórmula mínima, cuyos porcentajes de error, al ser comparados con los de la especie L₂Cu disminuyen considerablemente. No es inapropiado pensar que se encuentren trazas de humedad en el compuesto, a pesar de que se haya recristalizado, pues todos los disolventes utilizados tanto para realizar la síntesis del compuesto como para la recristalización presentan trazas de humedad. Los disolventes empleados no fueron secados pues se determinó que el compuesto no sufría degradación en presencia de la humedad residual de los disolventes empleados. Sólo un análisis como el térmico diferencial permitiría determinar si en efecto existen moléculas de agua presentes en esta sustancia.

Tabla 7. Resultados del Análisis Elemental de L₂Cu.
 Fórmula Mín. C₄₄H₂₂N₂O₂P₂Cu

Elemento	% Calculado	% Encontrado	% Error
C	69,87	66,96	-4,15
H	5,59	6,07	8,59
N	3,7	3,18	-13,94

Tabla 8. Resultados del Análisis Elemental de L₂Cu·3H₂O.
 Fórmula Mín. C₄₄H₂₈N₂O₅P₂Cu

Elemento	% Calculado	% Encontrado	% Error
C	65,21	66,96	2,69
H	5,97	6,07	1,68
N	3,45	3,18	-7,7

Susceptibilidad Magnética

Para el compuesto de Cu(II), los datos experimentales son los siguientes:

T= 22,5 °C, m = 0.0731g, l = 1,54 cm, C= 1,0060, R₀ = - 031, R = 027

Se siguió la misma metodología utilizada para la obtención del momento magnético para el caso del compuesto con Ni(II), por ello solo se mostrarán los valores obtenidos para cada parámetro calculado.

$$X_g = 1,23 \times 10^{-6} \text{ cm/g}$$

$$X_m = 9,293 \times 10^{-4} \text{ cm/mol}$$

$$X_{\text{corr}} = 1,41 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$$

$$\mu = 1,826 \text{ MB}$$

El intervalo esperado [7] para el momento magnético de un ion Cu(II) es 1,7 - 2,2 MB; el valor obtenido experimentalmente se encuentra dentro de este intervalo.

Difracción de rayos X

A partir de la difusión de éter a una disolución del CuL₂ en cloroformo fue posible obtener monocristales adecuados para llevar a cabo este estudio. El resultado de este análisis muestra que la geometría que adopta el centro metálico en este compuesto es del tipo cuadrado, la cual no es la más común para Cu(II), sin embargo ésta puede ser considerada como un extremo del la *distorsión de Jahn-Teller*. El teorema de los estados de Jahn-Teller establece que energéticamente es desfavorable tener una ocupación desigual de orbitales con energías idénticas. Para evitar ésta desigual ocupación, la molécula distorsiona un poco estos orbitales, generando un cambio en la energía de los orbitales; el resultado de la distorsión es más bien una elongación a lo largo de uno de los ejes, (aunque la compresión a lo largo de uno de los ejes es matemáticamente posible, ésta no se observa con frecuencia).

El sistema cristalino es triclinico, las dimensiones de la celda unitaria son:

$$\begin{array}{ll} a = 6,0364(6) \text{ \AA} & \alpha = 83,679(7)^\circ \\ b = 9,6707(7) \text{ \AA} & \beta = 87,715(8)^\circ \\ c = 16,9515(17) \text{ \AA} & \gamma = 73,682(7)^\circ \end{array}$$

Algunas de las distancias y ángulos de enlace de mayor relevancia se muestran a continuación (los datos cristalográficos y de refinamiento se pueden revisar en el Anexo II (punto 2)):

Tabla 9. Distancias y ángulos de enlace para L₂Cu.

Enlace	Distancia (Å) ^a
Cu(1)-O(4)	1,899(3)
Cu(1)-N(1)	2,001(4)
Sistema	Ángulo (°) ^a
O(4)-Cu(1)-O(4)#1	180,00(15)
O(4)-Cu(1)-N(1)	88,00(14)
O(4)#1-Cu(1)-N(1)	92,00(14)
N(1)-Cu(1)-N(1)#1	180,00(15)

^a Los valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

#1 Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes(-x,-y,-z)

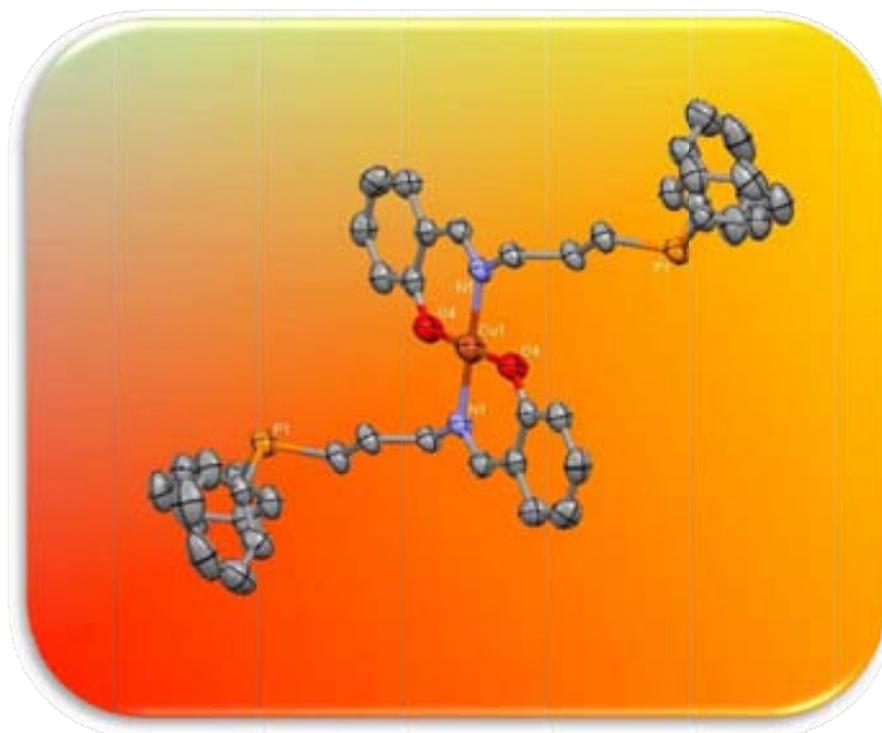


Figura 30. Estructura de Rx determinada para L₂Cu.

5.3 Compuesto L₂Zn

Espectroscopía IR

La banda en 1618 cm⁻¹ corresponde a la frecuencia de vibración del enlace -C=N-. La banda en 2928 corresponde a la vibración generada por el alargamiento del enlace -C-H en la cadena alifática saturada de 3 carbonos, del mismo modo se observan las bandas en 1437 cm⁻¹ y 1448 cm⁻¹ que corresponden a la frecuencia de vibración producida por deformaciones en el enlace -C-H. La banda en 3052 cm⁻¹ así como las bandas en 720 cm⁻¹ y 695 cm⁻¹ pertenecen a los sistemas aromáticos presentes en la estructura del compuesto, son representativas de las vibraciones producidas por la elongación del enlace Arilo-H y por la monosustitución del anillo bencénico (los anillos aromáticos directamente enlazados al P) respectivamente. La banda en 754 cm⁻¹ es característica de una disustitución tipo meta, en este caso del anillo bencénico derivado del salicilaldehído cuyos átomos sustituyentes son N y O.

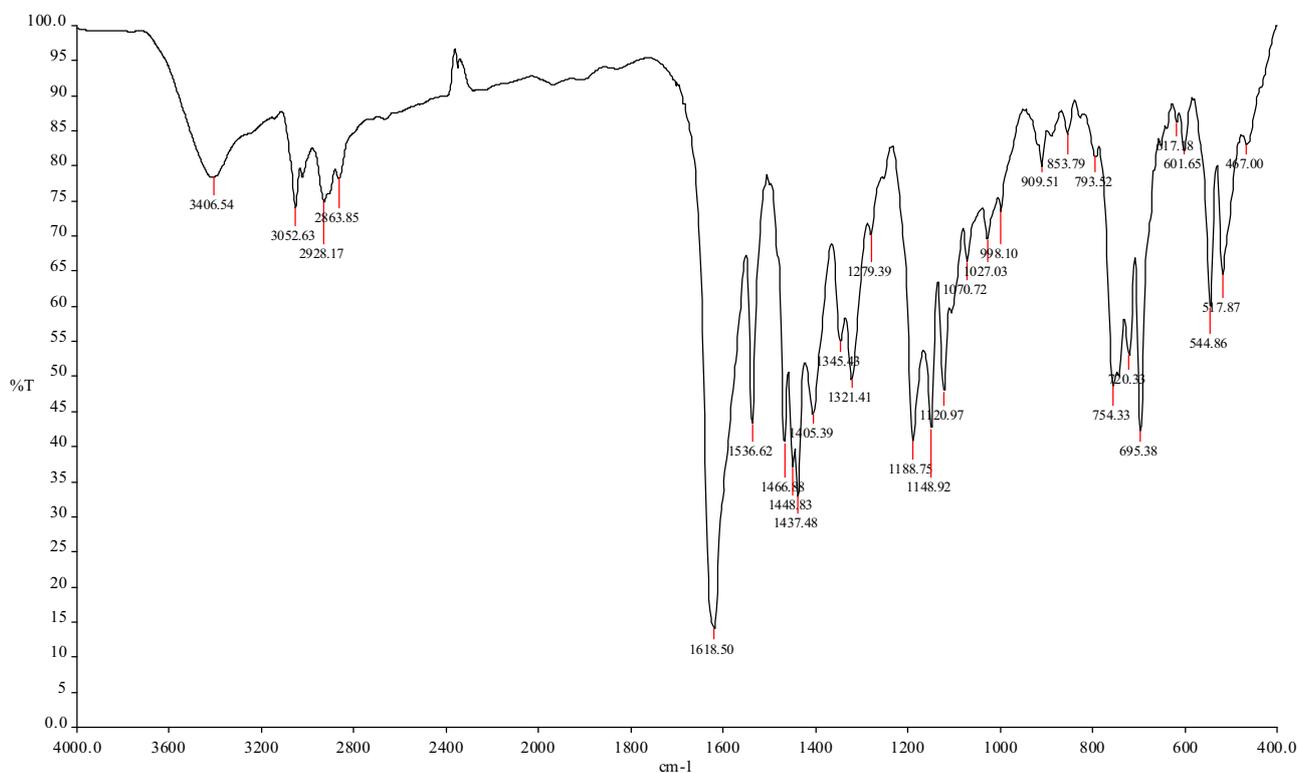


Figura 31. Espectro de IR del compuesto L₂Zn.

Espectrometría de Masas

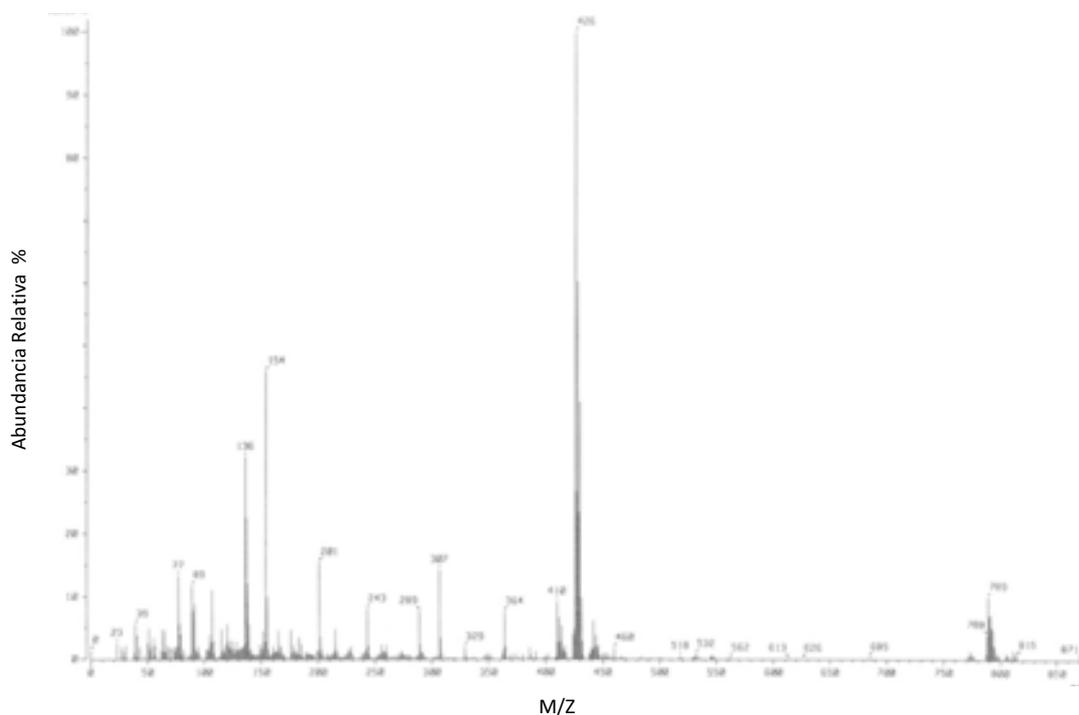


Figura 32. Espectro de Masas del compuesto L_2Zn .

El espectro muestra un pico intenso en 426 M/Z el cual corresponde a la especie $LZnO^+$ cuyo patrón isotópico calculado correlaciona con el encontrado experimentalmente (esto se muestra en la tabla 4). Adicionalmente se observa un pico en 871 M/Z el cual no ha podido ser asignado. En este caso la especie mayoritaria en porcentaje de abundancia relativa contiene en su fórmula un átomo de O, esto es fácilmente explicable debido a la oxidación de la fosfina para generar una especie que contiene al grupo $R_3P=O$.

La oxidación de la fosfina es muy probable que sea debida a la extensa manipulación que fue necesario efectuar con este compuesto pues resultó extremadamente difícil obtener una sustancia sólida del medio de reacción.

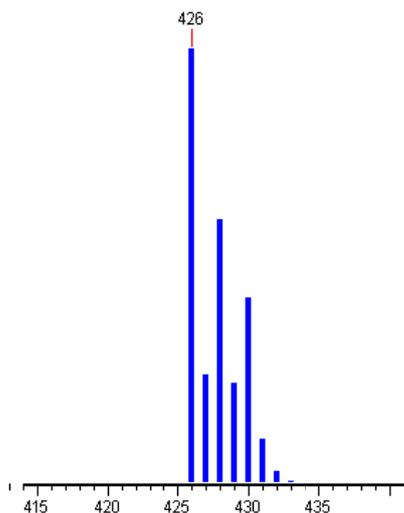


Figura 33. Distribución isotópica de la especie LZnO⁺.

Tabla 10 Valores del patrón isotópico para la especie LZnO⁺.

Masa	%
426	100
428	60,83
430	42,78
427	25,15
429	23,2
431	10,21

Espectroscopía UV-Visible

Sólo se observa un máximo de absorción en 363 nm al cual corresponde un ϵ igual a $6932 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$, por la región en la que se encuentra el máximo y el valor del coeficiente es probable que esta transición pueda asignarse como una transferencia de carga ML. No se aprecian transiciones en la región del visible.

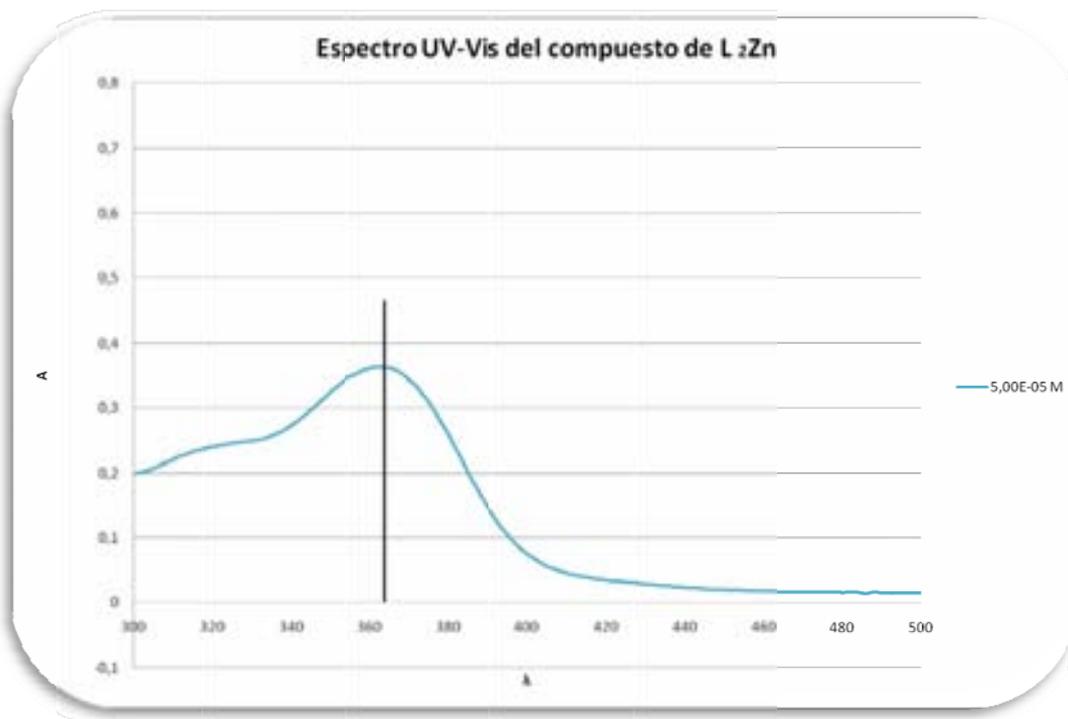


Figura 34. Espectro de UV-Visible del compuesto L₂Zn.

Análisis Elemental

En el análisis elemental no coincide satisfactoriamente con los valores calculados. Es importante mencionar que, tanto en este caso como en el compuesto de Pd(II), aislar el producto fue bastante complicado. A fin de poder aislar un producto sólido fue necesario utilizar una amplia gama de disolventes para inducir la precipitación, entre ellos hexano, éter etílico, EtOH, etc., lo cual además de disminuir el rendimiento de la síntesis, disminuyó sustancialmente la pureza de los productos obtenidos.

Tabla 11.. Resultados del Análisis Elemental para L₂Zn.

Elemento	% Calculado	% Encontrado	% Error
C	69,7	62,42	-10,44
H	5,58	5,14	-7,71
N	3,69	3,081	-16,49

Susceptibilidad Magnética

El valor de R obtenido en la balanza magnética es negativo, esto demuestra que la muestra tiene un carácter diamagnético, lo cual es consistente con la configuración d^{10} .

Difracción de rayos X

No fue posible obtener monocristales de este compuesto por lo que este análisis no se llevó a cabo.

Resonancia Nuclear Magnética

Debido a la gran cantidad de impurezas presentes en este compuesto, los espectros obtenidos no arrojaron resultados con la calidad mínima para poder ser interpretados.

5.4 Compuesto $L_2Co(AcO)$

Espectroscopía IR

La banda en 1619 cm^{-1} corresponde a la frecuencia de vibración del enlace $-C=N-$; la banda en 2923 cm^{-1} corresponde a la vibración generada por el alargamiento del enlace C-H en la cadena alifática saturada de 3 carbonos. En relación a este sistema se observan las bandas en 1435 cm^{-1} y 1447 cm^{-1} que corresponden a la frecuencia de vibración producida por deformaciones en el enlace C-H. La banda en 3046.67 cm^{-1} así como las que se observan en 738 cm^{-1} y 698 cm^{-1} pertenecen a los sistemas aromáticos presentes en la estructura del compuesto, son representativas de las vibraciones producidas por la elongación del enlace Arilo-H y por la monosustitución del anillo bencénico (los anillos aromáticos directamente enlazados al P) respectivamente. La banda en 755 cm^{-1} es característica de una disustitución tipo meta, en este caso del anillo bencénico derivado del salicilaldehído cuyos átomos sustituyentes son N y O. En este caso particular se observan dos bandas muy intensas en 1596 cm^{-1} y 1317 cm^{-1} que son generadas debido a las frecuencias de vibración por alargamiento antisimétrico y simétrico respectivamente de los iones carboxilato $-CO_2^-$.

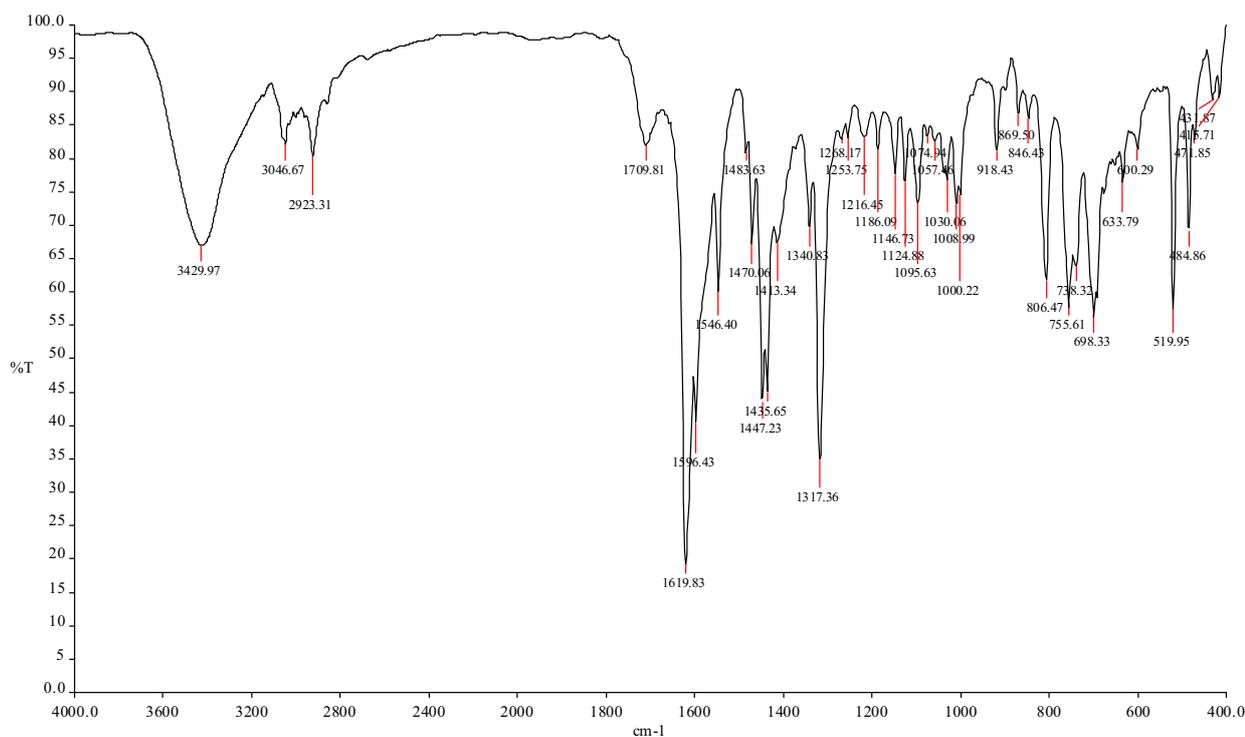


Figura 35. Espectro de IR del compuesto $L_2Co(AcO)$.

Espectrometría de Masas

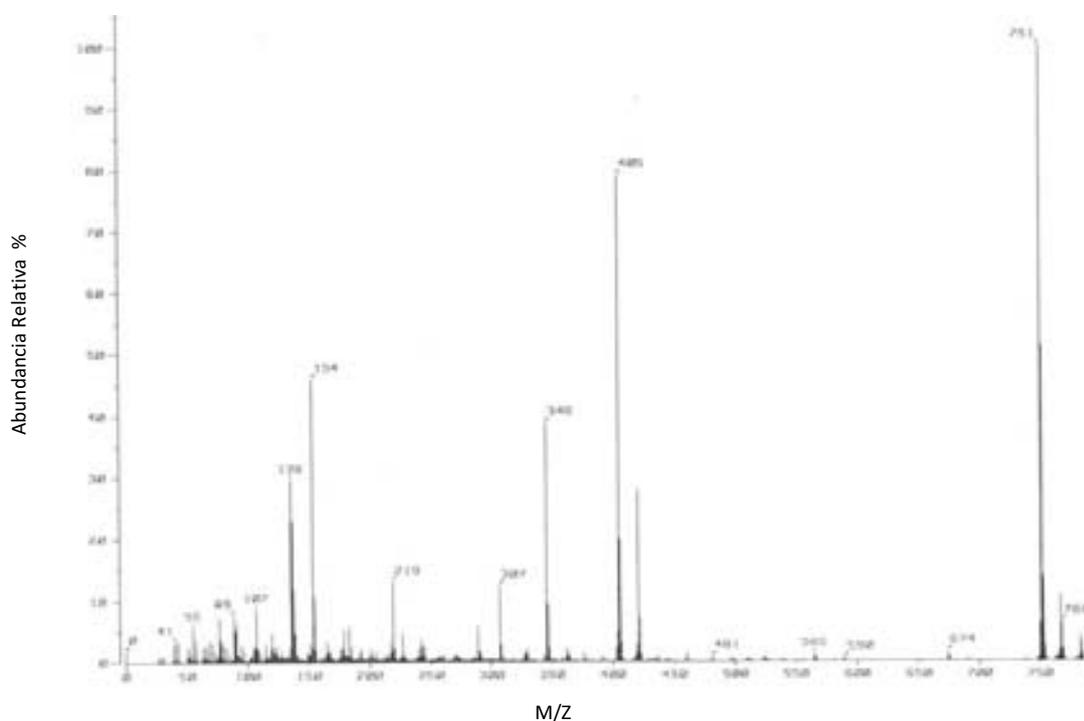


Figura 36. Espectro de Masas del compuesto $L_2Co(AcO)$.

El pico de mayor intensidad en 751 M/Z concuerda con el patrón isotópico calculado para la especie L_2Co^+ , el cual se muestra en la tabla 10. Adicionalmente se observan los picos en 767 y 783 que corresponden a la oxidación sucesiva de la fosfina L_2CoO^+ y $L_2CoO_2^+$ respectivamente. En estos casos el estado de oxidación del cobalto puede asignarse como Co(III).

El pico en 405 M/Z concuerda con el patrón isotópico para la especie LCo^+ , (Tabla 6), este fragmento requiere que el estado de oxidación en el ion metálico sea de +2. Adicionalmente también es posible observar el pico correspondiente a la especie oxidada $LCoO^+$ en M/Z = 421.

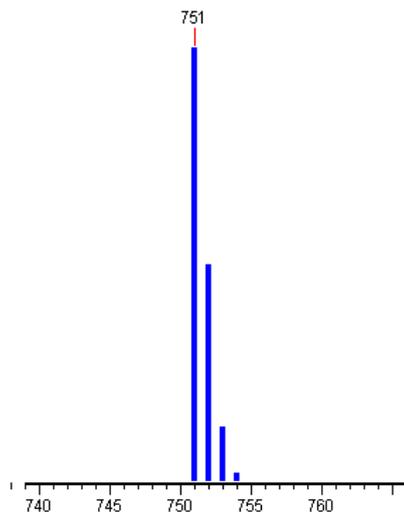


Figura 37. Distribución isotópica de la especie L₂Co⁺.

Tabla 12. Valores del patrón isotópico para la especie L₂Co⁺.

Masa	%
751	100
752	50,3
753	12,77
754	2,18
755	0,28
756	0,01

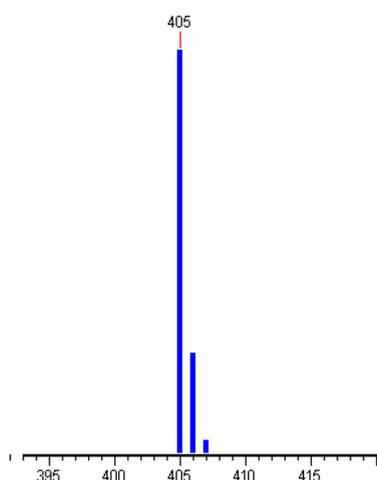


Figura 38. Distribución isotópica de la especie LCo⁺.

Tabla 13. Valores del patrón isotópico para la especie LCo⁺.

Masa	%
405	100
406	25,15
407	3,22
408	0,28

Espectroscopía UV-Visible

Se observan cuatro señales relevantes, tres en el intervalo del UV y uno en el área de visible. En la región del UV, para las bandas observadas en 274 nm y 329 nm los coeficientes encontrados fueron 32300 cm⁻¹M⁻¹ y 15106 cm⁻¹M⁻¹ respectivamente, esto sugiere que las transiciones asociadas a estas bandas probablemente sean del tipo $\Pi \rightarrow \Pi^*$ por su lejanía con la zona del visible, por el contrario la banda observada a 413 nm, cuyo $\epsilon = 3832$ cm⁻¹M⁻¹, probablemente sea del tipo de transferencia de carga ML. Para la señal en 532 nm, región

perteneciente al visible, se encontró que el valor del ϵ es igual a $4996 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$, con este valor y considerando la región en la que se observa la señal, es posible asignarla a un transición del tipo de transferencia de carga LM; es muy probable que debido a esta transición se deba el intenso color púrpura del compuesto.

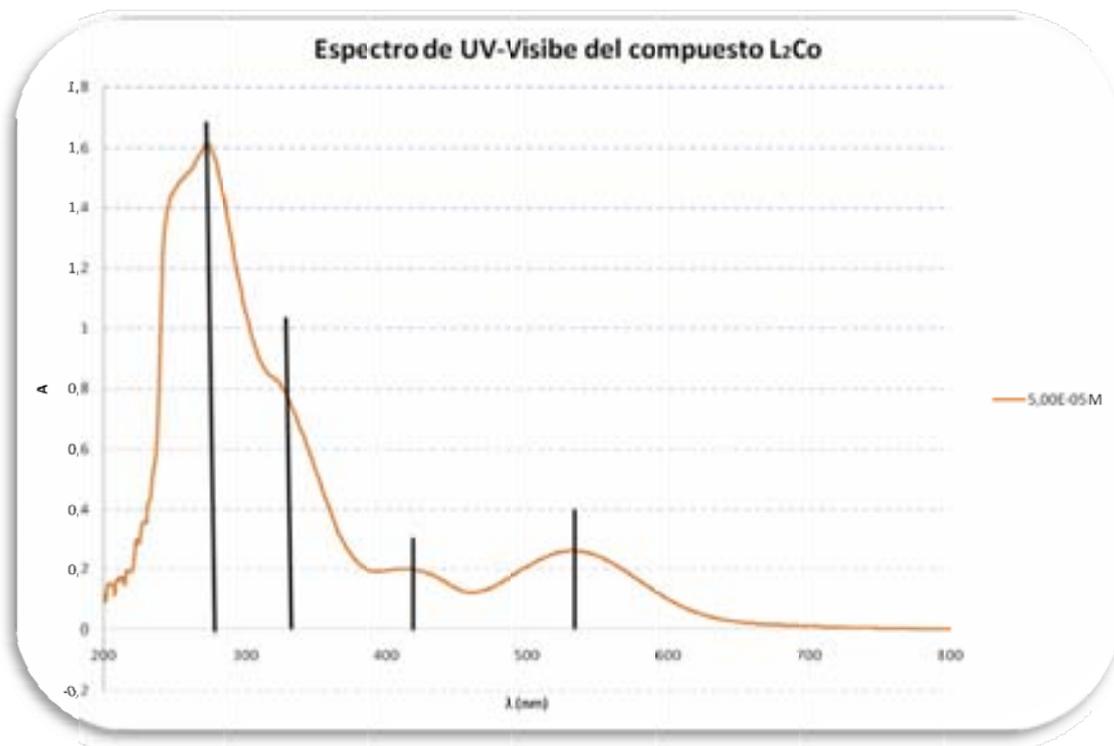


Figura 39. Espectro de IR del compuesto L₂Co(AcO).

Análisis Elemental

Considerando la participación de una molécula de acetato en la estructura del compuesto (obtenido de los resultados de Rx), la especie analizada en este caso fue L₂Co(AcO), cuyo análisis elemental teórico tiene una buena correlación con los valores encontrados experimentalmente.

Tabla 14. Resultados del Análisis Elemental de $L_2Co(AcO)$.

Fórmula Mín. $C_{46}H_{25}N_2O_4P_2Co$

Elemento	% Calculado	% Encontrado	% Error
C	68,14	65,23	-4,26
H	5,59	5,81	4,01
N	3,45	3,15	-8,51

Susceptibilidad Magnética

El valor obtenido de R es negativo, lo cual demuestra el diamagnetismo del compuesto e indica que se trata de Co(III) con un configuración d^6 en un campo octaédrico de bajo espín.

Difracción de rayos X

La geometría que adopta el centro metálico es octaédrica, teniendo como átomos participantes en la esfera de coordinación N, O y P. Se encontró que un ión acetato esta presente en la estructura del compuesto, esto sucede debido a que el centro metálico posee un número de oxidación de +3, y ya que solo una carga positiva es compensada únicamente por un ligante en su totalidad y solo se tienen dos ligantes por centro metálico, la ión acetato compensa esta última carga positiva y neutraliza la carga de todo el compuesto.

El sistema cristalino es monoclinico y los parámetros de celda unitaria son los siguientes:

$$\begin{array}{ll}
 a = 12,2701 \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ \\
 b = 13,3770 \text{ \AA} & \beta = 91,279(2)^\circ \\
 c = 13,0180 \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ
 \end{array}$$

Algunas distancias de enlace y ángulos de enlace relevantes se muestran en la tabla 15 (los datos cristalográficos y de refinamiento se pueden revisar en el Anexo II (punto 3)).

Tabla 15. Distancias y ángulos de enlace para L₂Co(AcO).

Enlace	Distancia (Å) ^a
N(1)-Co(1)	1,9546(13)
O(1)-Co(1)	1,8920(11)
P(1)-Co(1)	2,3167(4)
Sistema	Ángulo (°) ^a
O(1)#1-Co(1)-O(1)	180
P(1)#1-Co(1)-P(1)	180
N(1)#1-Co(1)-N(1)	180,00(8)
O(1)-Co(1)-N(1)	88,22(5)
O(1)-Co(1)-N(1)#1	91,78(5)
O(1)-Co(1)-P(1)	86,06(4)
O(1)#1-Co(1)-P(1)	93,94(4)
N(1)#1-Co(1)-P(1)	96,29(4)
N(1)-Co(1)-P(1)	83,71(4)

^a Los valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

#1 Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes(-x,-y,-z)

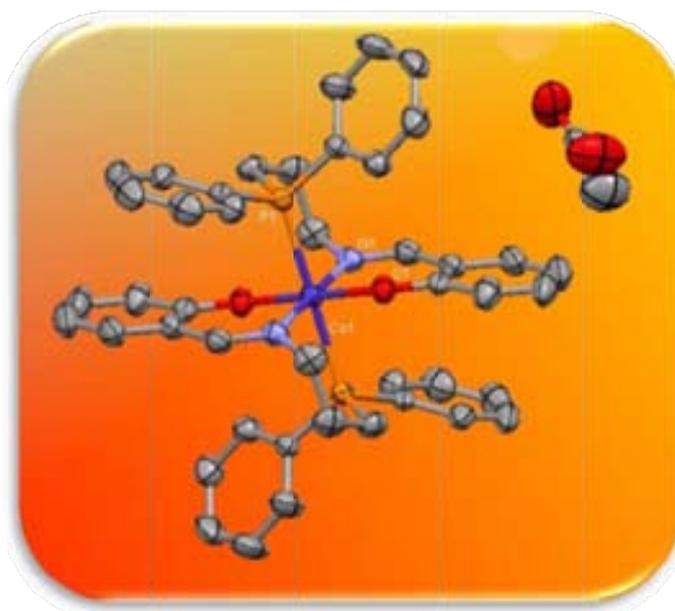


Figura 40. .Estructura de Rx del compuesto L₂Co(AcO).

5.5 Compuesto LPd

Espectroscopía IR

Se observa una banda muy intensa en 1612 cm^{-1} que corresponde a la frecuencia de vibración del enlace -C=N- . La banda en 2920 cm^{-1} corresponde a la vibración generada por el alargamiento del enlace -C-H en la cadena alifática saturada de 3 carbonos, la banda en 1436 cm^{-1} corresponde a la frecuencia de vibración producida por deformaciones en el enlace -C-H para el mismo sistema saturado. La banda en 3052 cm^{-1} así como la banda en 693 cm^{-1} pertenecen a los sistemas aromáticos presentes en el compuesto, son representativas de las vibraciones producidas por la elongación del enlace Arilo-H y por la monosustitución del anillo bencénico (los anillos aromáticos directamente enlazados al P) respectivamente. La banda en 755 cm^{-1} es característica de una disustitución tipo meta, en este caso del anillo bencénico derivado del salicilaldehído cuyos átomos sustituyentes son N y O.

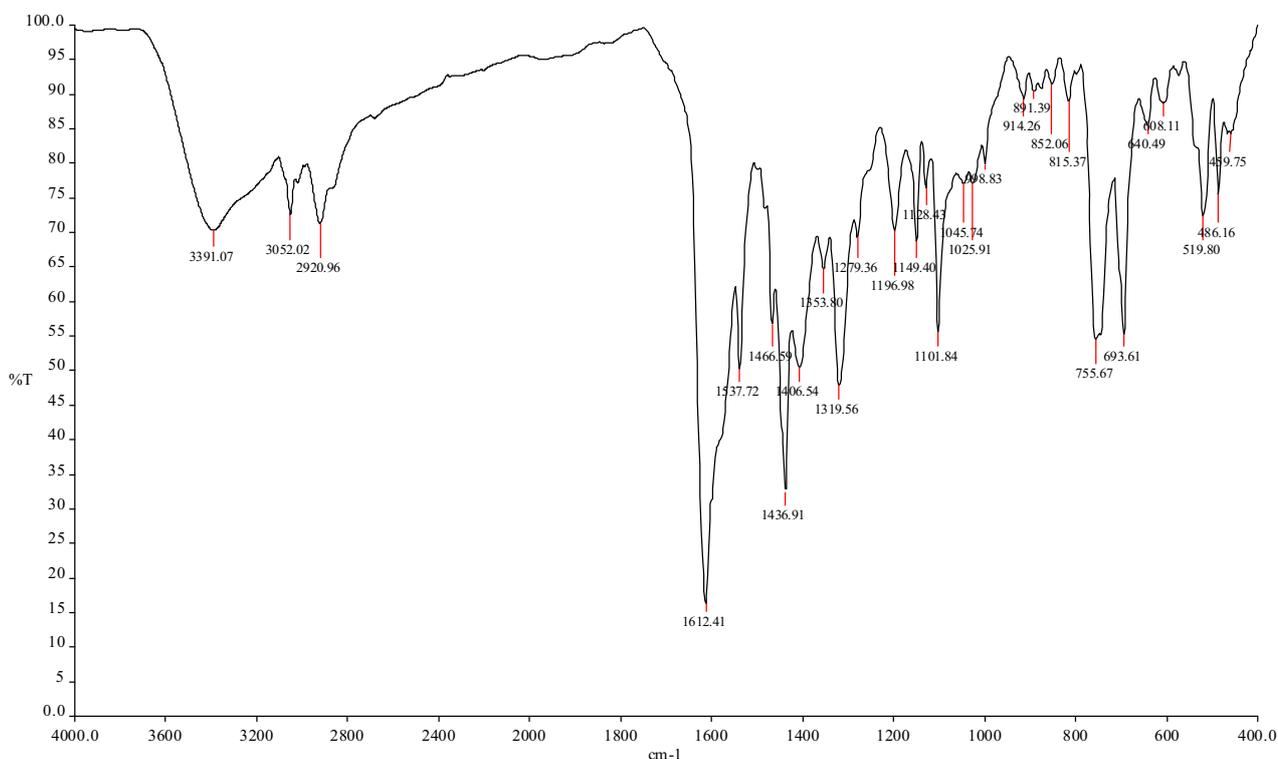


Figura 41. Espectro de IR del compuesto L_2Pd .

Espectrometría de Masas

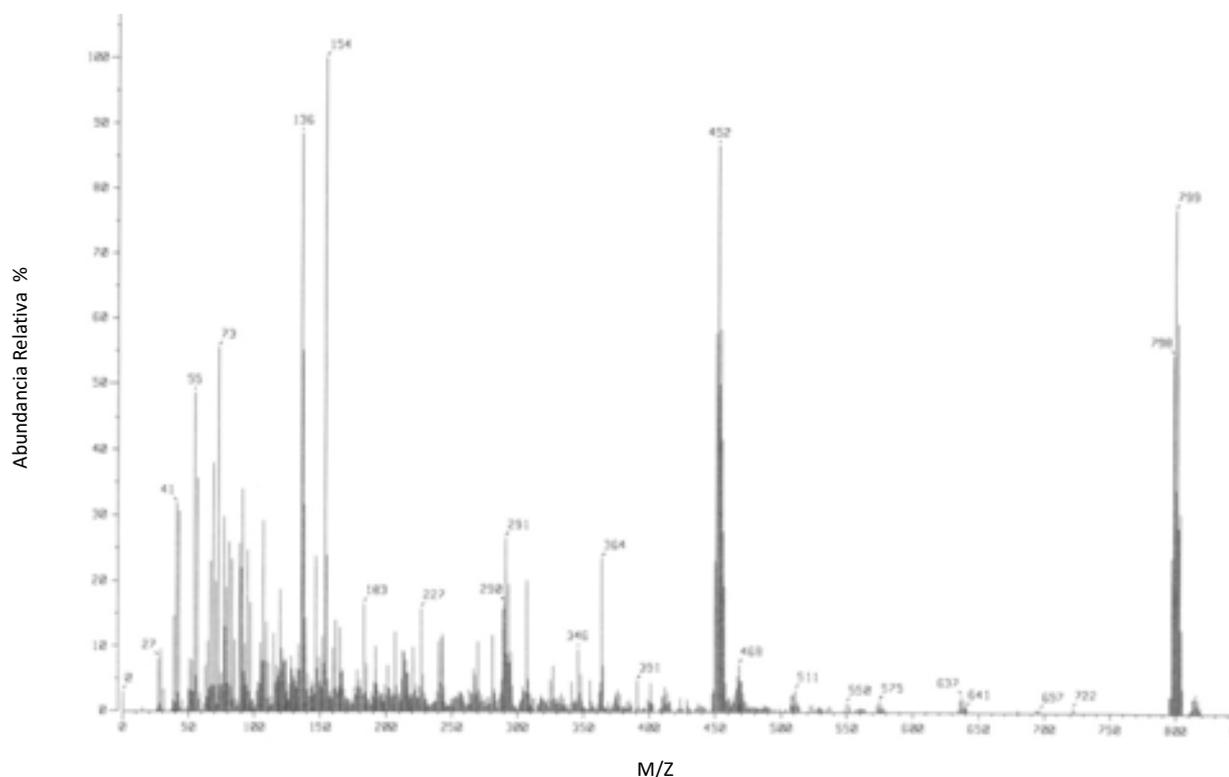


Figura 42. Espectro de Masas del compuesto L_2Pd .

Se observa un pico en 799 M/Z el cual corresponde a la especie L_2Pd^+ (el patrón isotópico se puede observar en la tabla 7), pico base corresponde a 154 M/Z lo cual no se tomará en cuenta pues esta señal comúnmente se asocia a la matriz del sistema (alcohol 3-nitrobencílico). El pico en 452 M/Z correlaciona para el patrón isotópico de la especie LPd^+ , el cual directamente se asocia a la pérdida total de un ligante, los valores encontrados para el patrón isotópico se pueden revisar en la tabla 8. Es importante mencionar que a pesar de que la síntesis para este compuesto se realizó utilizando una estequiometría 1:1 (en los casos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) se utilizó estequiometría 1:2 metal-ligante), tanto este como los demás resultados sugieren que el compuesto obtenido posee una estequiometría 1:2.

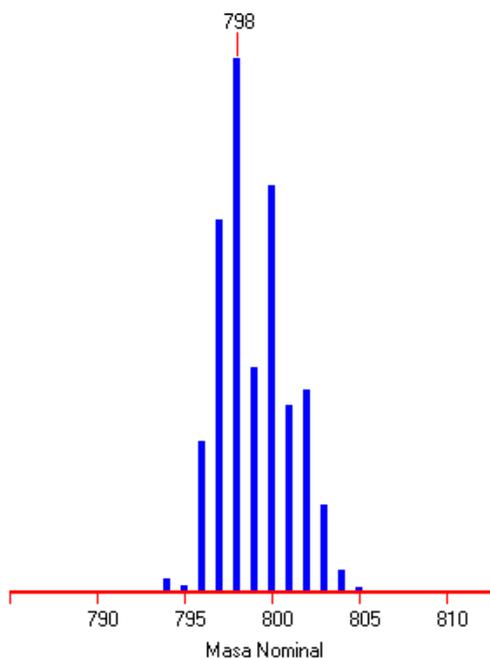


Figura 43. Distribución isotópica para la especie L₂Pd⁺.

Tabla 16. Valores del patrón isotópico para la especie L₂Pd⁺.

Masa	%
798	100
800	76,19
797	69,9
799	42,12
802	37,96
801	34,93
796	28,18
803	16,19

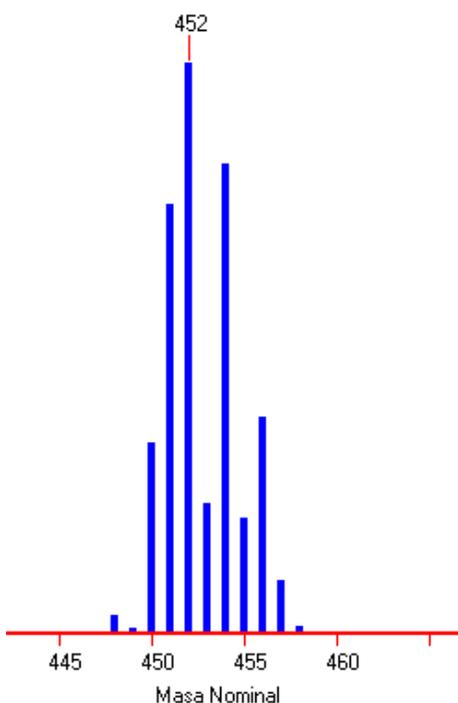


Figura 44. Distribución isotópica para la especie LPd

Tabla 17. Valores del patrón isotópico para la especie LPd⁺.

Masa	%
452	100
454	82,28
451	75,46
456	37,75
450	33,54
453	22,89
455	20,21
457	9,07

Espectroscopía UV-Visible

Se observa sólo un máximo de absorbancia en la región del UV a 258 nm con un ϵ igual a $32215 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$, esta señal puede ser asociada a una transferencia de tipo $\Pi \rightarrow \Pi^*$. A pesar de que la muestra presenta una ligera coloración naranja no se aprecian señales importantes en la región del visible.

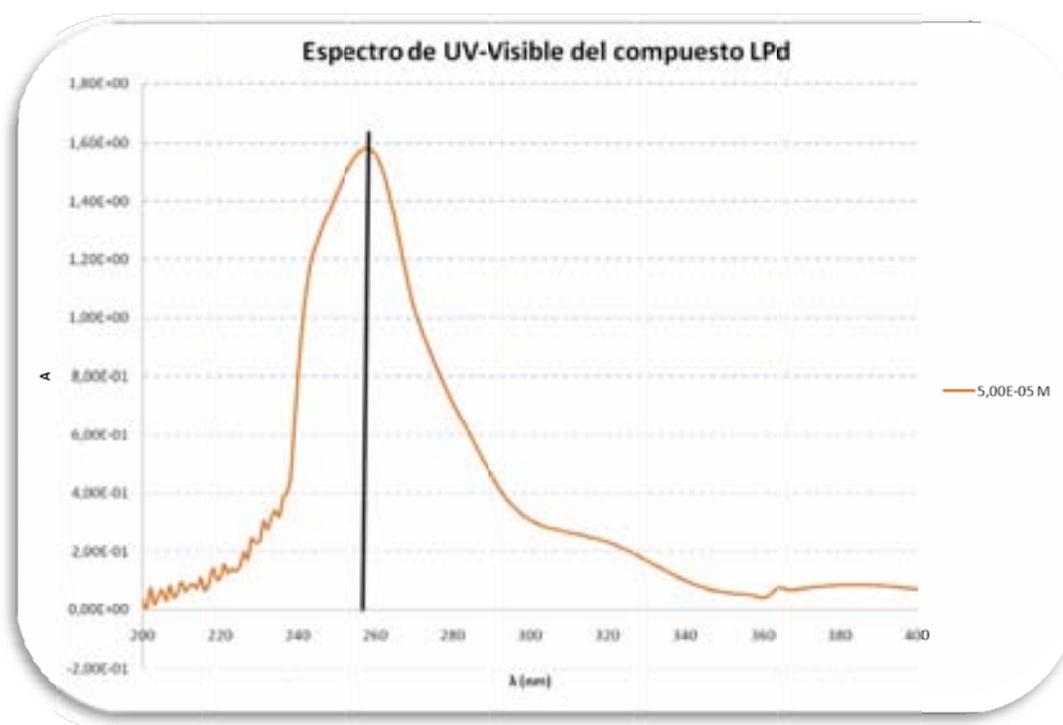


Figura 45. Espectro de UV-Vis del compuesto L_2Pd .

Análisis Elemental

A pesar de la impureza con la que se extrajo el producto de la mezcla de reacción, el análisis elemental encontrado no presenta grandes diferencias con el calculado, a excepción del N, cuyo porcentaje de error es casi del 20%, esto podría deberse a remanentes de las materias primas, en especial de la trietilamina.

Tabla 18. Resultados del Análisis Elemental de L₂Pd.

Fórmula Mín. C₄₄H₂₂N₂O₂P₂Pd

Elemento	% Calculado	% Encontrado	% Error
C	66,12	61,62	-6,8
H	5,29	5,50	4,08
N	3,5	2,85	-18,56

Susceptibilidad Magnética

El valor obtenido para R fue negativo, el compuesto presenta mayoritariamente un carácter diamagnético, lo que indica una configuración d^8 esperada para este centro metálico y muy probablemente una geometría cuadrada.

Difracción de rayos X

No fue posible obtener monocristales de este compuesto por lo que este análisis no se llevó a cabo.

5.6 Compuesto LPt

Espectroscopía IR

Se observa una banda muy intensa en 1612 cm^{-1} corresponde a la frecuencia de vibración del enlace $>C=N-$. La banda en 2920 cm^{-1} corresponde a la vibración generada por el alargamiento del enlace $\geq C-H$ en la cadena alifática saturada de 3 carbonos, la banda en 1436 cm^{-1} corresponde a la frecuencia de vibración producida por deformaciones en el enlace $\geq C-H$ para el mismo sistema saturado. La banda en 3050 cm^{-1} así como las bandas en 746 cm^{-1} y 693 cm^{-1} pertenecen a los sistemas aromáticos presentes en el compuesto, son representativas de las vibraciones producidas por la elongación del enlace Arilo-H y por la monosustitución del anillo bencénico (los anillos aromáticos directamente enlazados al P) respectivamente.

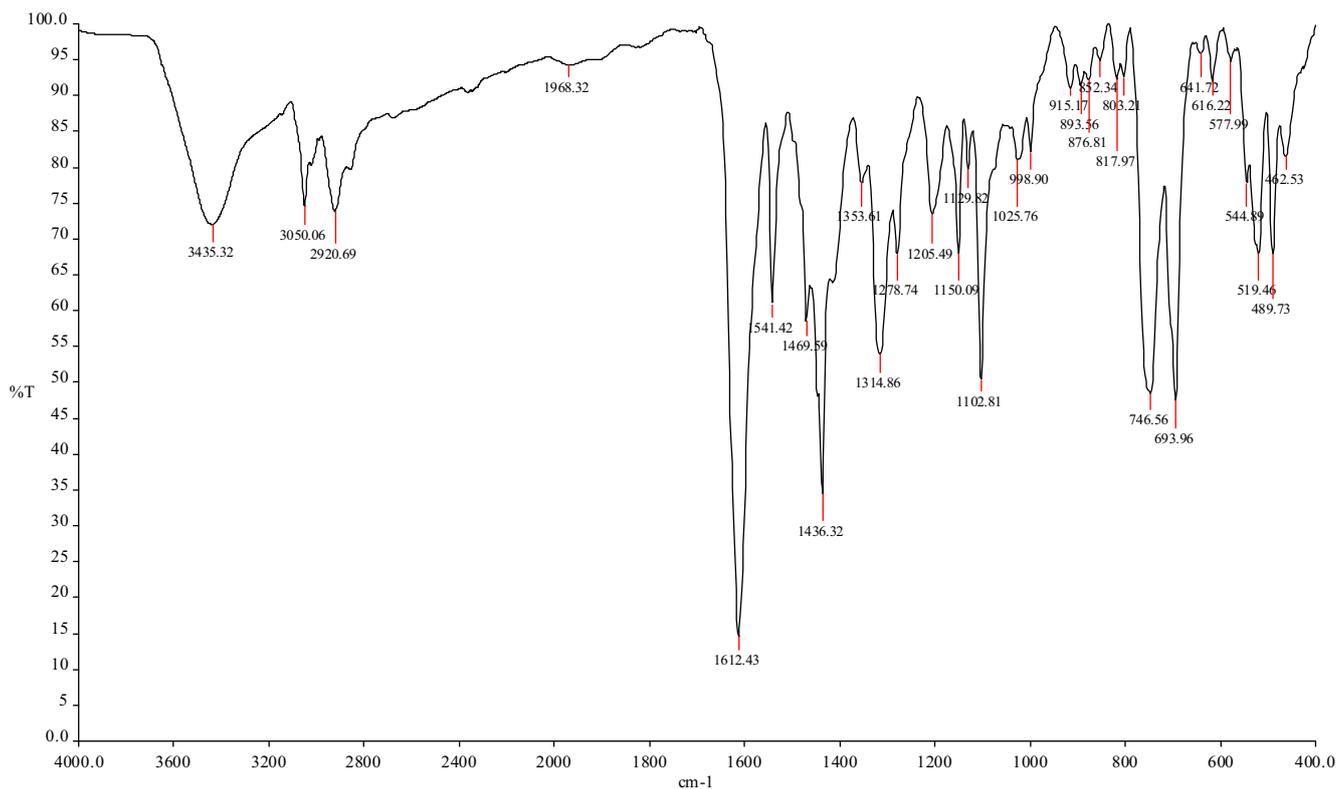


Figura 46. Espectro de IR del compuesto L₂Pt.

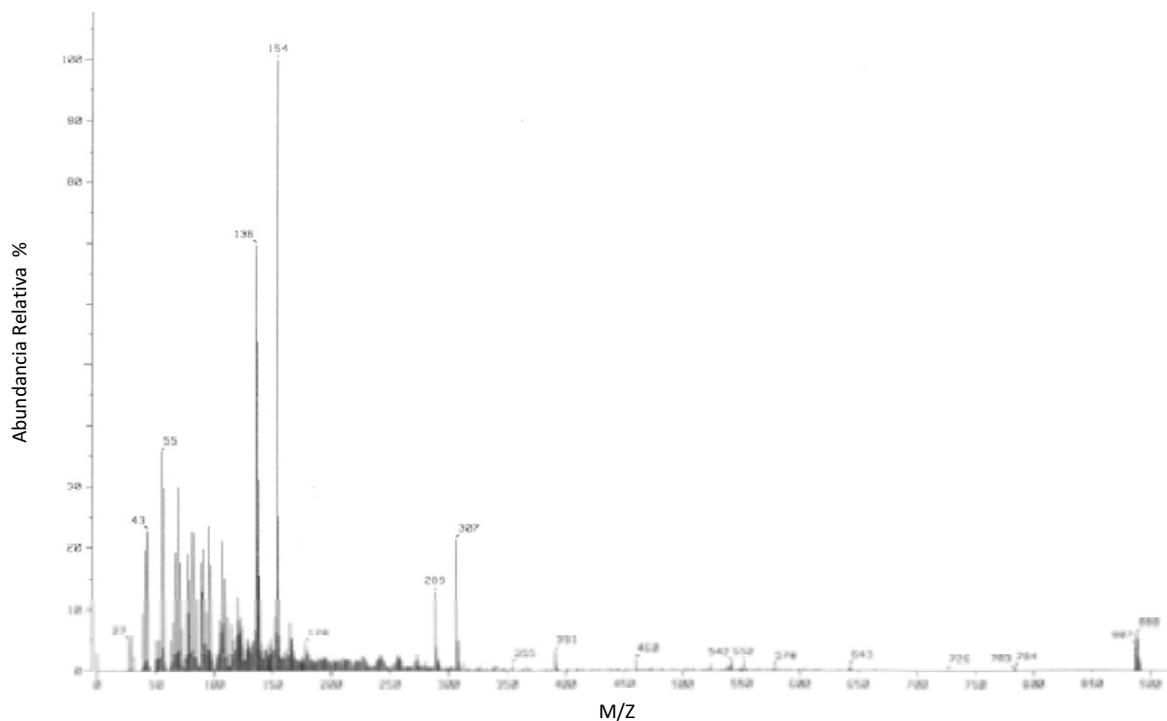


Figura 47. Espectro de Masas del compuesto L₂Pt.

En 888 M/Z se observa el ión molecular que se relaciona con la especie L_2Pt , el pico base observado en 154 M/Z al igual que en casos anteriores representa la fragmentación de la matriz. El pico en 542 M/Z representa la abundancia relativa de la especie LPt^+ la cual puede reforzar la hipótesis de que se partió inicialmente de un compuesto de fórmula L_2Pt , el cual perdió en su totalidad un ligante. Los patrones isotópicos tanto para el pico en 542 M/Z como para el ión molecular se muestran en las tablas 16 y 17 respectivamente. Al igual que en el caso del compuesto de Pd(II), la síntesis del compuesto de Pt(II) se llevó a cabo con una estequiometría 1:1, pero algunas evidencias experimentales sugieren que la estequiometría en el compuesto obtenido es 1:2.

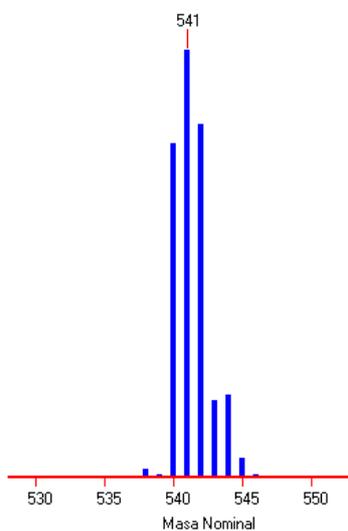


Figura 48. Distribución isotópica de la especie LPt^+ .

Tabla 19. Valores del patrón isotópico para la especie LPt^+ .

Masa	%
541	100
542	82,85
540	78,25
544	19,28
543	17,93
545	4,47
538	1,87

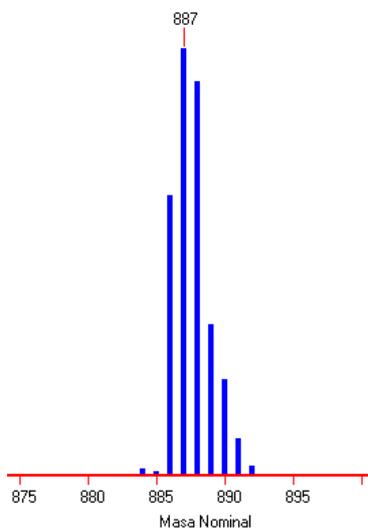


Figura 49. Distribución isotópica de la especie L_2Pt^+ .

Tabla 20. Valores del patrón isotópico para la especie L_2Pt^+ .

Masa	%
887	100
888	92,33
886	65,52
889	35,26
890	22,36
891	8,48
892	1,97

Análisis Elemental

Aún no se ha determinado por qué el análisis elemental de este compuesto presenta datos tan inesperados, a pesar de que se realizó un par de veces el análisis (creyendo que podía deberse a un error del equipo) ambos resultados fueron similares. La tabla enlista los resultados obtenidos, no fue posible asignar dichos resultados al producto obtenido o a algún tipo de residuo de materia prima.

Tabla 21. Resultados del Análisis Elemental para L₂Pt.

Elemento	% Calculado	% Encontrado	% Error
C	59,52	0,31	-88,76
H	4,76	6,69	-90,19
N	3,15	0,47	-90,03

Espectroscopía de UV-Visible

Se observa un máximo de absorbancia a 225 nm con un ϵ de $22756 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$, es probable que se deba a una transición de tipo $\Pi \rightarrow \Pi^*$, aunque también se sabe que las transferencias de carga ML también tienen coeficientes del orden de 10^{-3} - 10^{-4} , pero por la longitud a la que se observa la señal lo más probable es que se trate del tipo $\Pi \rightarrow \Pi^*$.

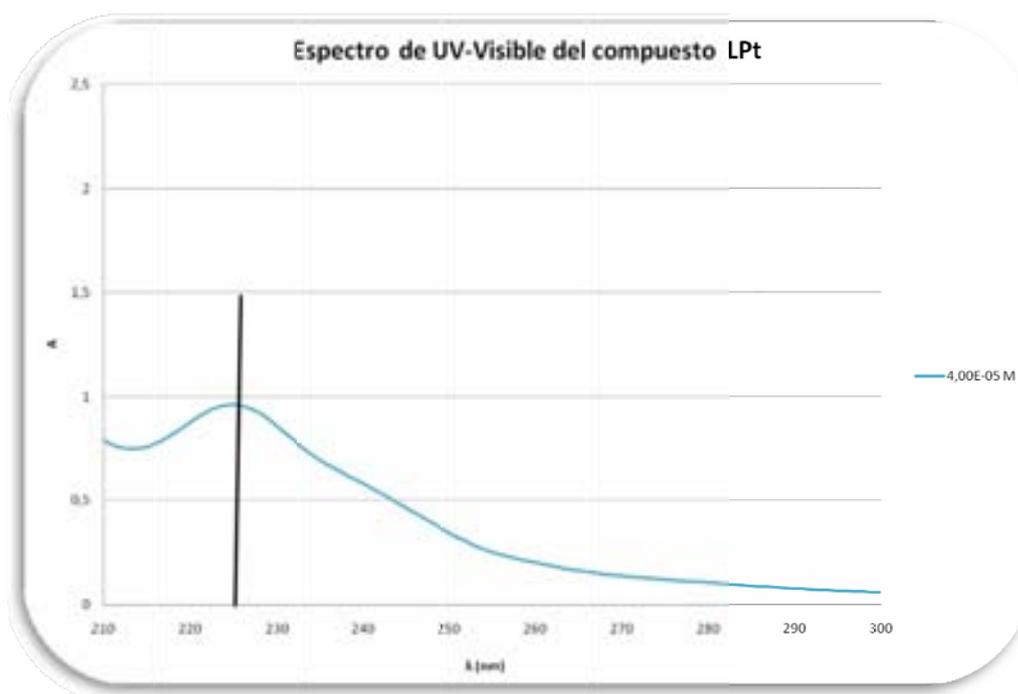


Figura 50. Espectro de UV-Vis del compuesto L₂Pt.

Susceptibilidad Magnética

El valor obtenido para R fue negativo, el compuesto presenta mayoritariamente un carácter diamagnético, lo que indica una configuración d^8 esperada para este centro metálico.

Difracción de rayos X

No fue posible obtener monocristales de este compuesto por lo que este análisis no se llevó a cabo.

Resonancia Nuclear Magnética

Los espectros obtenidos no arrojaron resultados con la calidad mínima para poder ser interpretados.

6. Conclusiones

- A través de la metodología propuesta fue posible preparar la base de Schiff deseada: (2-((2-(difenilfosfin)propilamin)metil)fenol).
- Se observó que la forma más conveniente de preparar los compuestos de coordinación derivados de este ligante es a partir de la preparación "*in situ*" del mismo. (El ligante libre resultó ser un líquido muy viscoso que se oxida con facilidad).
- Fue posible sintetizar y caracterizar varios compuestos de coordinación derivados del ligante en estudio. A través de la difracción de Rayos -X fue posible determinar la estructura cristalina de los compuestos de Cu(II), Co(III) y Ni(II).
- Tanto el compuesto de Ni(II) como el de Co(III) presentan una geometría octaédrica, en donde claramente se observa la participación del átomo de P, proveniente del grupo fosfina, en la esfera de coordinación. Para el compuesto de Cu(II), se observó que éste presenta una geometría cuadrada, en este caso no hay participación de los átomos de fósforo en la esfera de coordinación del ión metálico.
- Es importante resaltar la oxidación que presentó el centro metálico en el compuesto de cobalto, ya que inicialmente se partió de una sal donde el cobalto se encontraba en un estado de oxidación +2, el cual posteriormente se oxidó a Co(III). Para compensar la carga positiva extra, el compuesto adiciona un ión acetato, proveniente de la sal de cobalto utilizada, mismo que participa dentro de la esfera de coordinación, neutralizando así la carga del compuesto. Existen muchos trabajos [28, 29, 42] en los cuales se explica este fenómeno de oxidación como la consecuencia de la adición de una molécula de O₂ a la esfera de coordinación, la cual puede provenir del medio de reacción, de la atmósfera, etc. Aunque en este caso particular no hay adición de oxígeno al centro de coordinación, es posible que el mismo tipo de molécula participe en el proceso oxidativo, aunque no exista evidencia de su presencia en el compuesto.
- Para los compuestos de Zn(II) y Pd(II), el aislar y purificar los compuestos resultó muy difícil, pues los productos tendían a formar grumos, lo cual probablemente sea

debido a la oclusión de trazas de humedad o disolvente que quedan atrapadas entre moléculas del compuesto, provocando que el producto obtenido presente un estado parecido al de un aceite muy viscoso. Para lograr aislarlo fue necesario utilizar disolventes como hexano, éter etílico, etc., con lo cual se consiguió la precipitación de un producto sólido. Lamentablemente debido a la manipulación excesiva, estos productos presentaron abatimiento tanto del rendimiento como de la pureza. Probablemente por esta misma razón no fue posible obtener monocristales para el análisis de Rayos X.

- En relación al compuesto de Pt(II), a pesar de que aparentemente la reacción procede sin dificultad, fue muy difícil encontrar un disolvente adecuado para purificar el producto obtenido. El disolvente que parece ser adecuado para redissolver el compuesto e intentar obtener monocristales fue la N,N-dimetilformamida (DMF), sin embargo una vez que se tiene en disolución el compuesto resulta muy difícil volver a precipitarlo, por lo que no se consiguió purificarlo adecuadamente.

- Como conclusión global de este trabajo se puede afirmar que el método de síntesis empleado para la preparación de compuestos de coordinación del ligante 2-((2-(difenilfosfin)propilamin)metil)fenol, con los iones Cu(II), Co(III) y Ni(II), produjo resultados satisfactorios, sin embargo esto no fue así para los compuestos de Zn(II), Pd(II) y Pt(II).

Es necesario buscar nuevas rutas de síntesis que permitan obtener y estudiar los compuestos de Zn(II), Pd(II) y Pt(II). Una posibilidad para lograr este fin puede ser el intentar otros medios de reacción o diferentes tipos de sales metálicas. También sería interesante ampliar la serie de metales estudiados por ejemplo a Fe(III), Fe(II), Mn(III), así como con otros metales de la familia del Zn(II) como Cd(II) y Hg(II).

Este trabajo, al igual que otros ya realizados por compañeros del mismo grupo de trabajo, representan un paso más en el desarrollo del proyecto general, cuyo objetivo principal es el de obtener compuestos de coordinación binucleares heterometálicos con bases de Schiff del tipo P-N-O y P-N-S.

7. Referencias

- ¹ G. L. Miessler, D.A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1999, pp. 278.
- ² J.E. Huheey, E.A. Keiter, R. L. Keiter, *Química Inorgánica*, 4^a ed, Oxford Univestity Press, México, 1997, 411-415.
- ³ G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica descriptiva*, 2^a ed., Prentice Hall, México, 2000, pp. 418-421.
- ⁴ I. B. Vaca., *Tesis de licenciatura*, Fac. de Química. UNAM, México (1989).
- ⁵ T. T. Tidwell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 1016 – 1020, 2008.
- ⁶ H. Schiff, *Ann.*, 150, 193, 1869.
- ⁷ H. Schiff, *Ann.*, 151, 186, 1869.
- ⁸ P. Pfeiffer, E. Buchholz and O Bauer, *J. Prakt. Chem.*, 129, 163, 1931.
- ⁹ Holm, R. H., Everett, G. W. Jr and Chakravarty, A. *Prog. Inorg. Chem.*, 7, 83, 1962.
- ¹⁰ D. E. Fenton, U. Casellato, P.A. Vigato and M. Vidali, *Inorg. Chim. Acta*, 95, 187, 1984.
- ¹¹ D.E. Fenton U. Casellato, P.A. Vigato and M. Vidali, *Inorg. Chim. Acta*, 62, 57, 1982.
- ¹² J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* 50, 871, 1978.
- ¹³ *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, 89, 1988.
- ¹⁴ H. Nawaz, Z. Akhter, S. Yameen, H. M. Siddiqi, B. Mirza, A. Rifat, *J. Organo. Chem.*, 694, 2198–2203, 2009.
- ¹⁵ M.G.B. Drew, J. Hunter, C. Harding, d. Marcs and J. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 3235, 1992.
- ¹⁶ G. Morgan, V. McKee and J. Nelson, *Inorg. Chem.*, 33, 4428, 1994.
- ¹⁷ M. A. C. Gómez, *Tesis de licenciatura*, Fac. de Química, UNAM, 2006.
- ¹⁸ P.A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 1717–2128, 2004.
- ¹⁹ J. A. F. Reyes, *Tesis de licenciatura*, Fac. Química, UNAM, México 2009.
- ²⁰ S. Chattopadhyay, G. Bocelli, A. Cantoni, A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* 359, 4441–4446, 2005.
- ²¹ D. M. Boghaei, M. Gharagozlou, *Spectrochim. Acta Part A*, 61, 3061–3065, 2005.
- ²² T. Dziembowska, N. Guskos, J. Typek, R. Szymczak, V. Likodimos, S. Glenis, C.L. Lin, M. Wabia, E. Jagodzinska, E. Fabrycy, *Mat. Res. Bulletin*, 34, 943–954, 1999.
- ²³ R. Drozdak, B. Allaert, N. Ledoux, I. Dragutan, V. Dragutan, F. Verpoort, *Coord. Chem. Rev.* 249, 3055–3074, 2005.
- ²⁴ Cozzi P., Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis practical aspects. *Chemical Society Reviews*. 2004, 33, 410-421.
- ²⁵ P. Zanello, P. A. Vigato, S. Tamburini, G. A. Mazzocchin, *Inorg. Chim. Acta*, 94, 70-73, 1984.
- ²⁶ U. Casellato, D. Fregona, S. Sitran, S. Tamburini, P. A. Vigato, D. E. Fenton, *Inorganica Chim. Acta*, 110, 3, 181-190, 1985.
- ²⁷ N. Brianese, U. Casellato, S. Tamburini, P. Tomasin, P. A. Vigato, *Inorg. Chim. Acta*, 272, 235-251, 1998.
- ²⁸ S. Yamada, *Coord. Chem. Rev.* 190–192, 537–555, 1999.
- ²⁹ P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 1717–2128, 2004.
- ³⁰ P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, 252, 1871–1995, 2008.
- ³¹ A. Kumar, M. Agarwal, A. K. Singh, R.J. Butcher, *Inorganica Chim. Acta*, 362, 3208-3218, 2009.
- ³² C. Adhikary, D. Mal, K. Okamoto, S. Chaudhuri, S. Koner, *Polyhedron*, 25, 2191–2197, 2006.
- ³³ A. Majumder, G. M. Rosair, A. Mallick, N. Chattopadhyay, S. Mitra, *Polyhedron*, 25, 1753–1762, 2006.
- ³⁴ M. Joseph, V. Suni, M. R. P. Kurup, M. Nethaji, A. Kishore, S. G. Bhat, *Polyhedron*, 23, 3069–3080, 2004.
- ³⁵ D. Banco, S. Poronzo, *Inorganic Syntesis*, 34, 115-117, 1994.
- ³⁶ A. Habtemariam, B. Watchman, B. S. Potter, R. Palmer, S. Parsons, A. Parkin and P. Control of aminophosphine chelate ring-opening in Pt(II) and Pd(II) complexes: potential dual-mode anticancer agents,
- ³⁷ J. A. Dean, *Lange Manual de Química*, 13^a Ed., Ed. Mc Graw Hill, pp.8-63 - 8-73, 1989.
- ³⁸ E. Hoffmann, V. Stroobant. *Mass Spectroscopy, principles and applications*. 2nd Ed.1999.
- ³⁹ R. Moreno, Espectroscopia de los compuestos de coordinación, http://depa.pquim.unam.mx/amyd/archivero/09_Espectroscopia_7738.pdf
- ⁴⁰ Gordon B., Berry J., *Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants*, *Journal of Chemical Education*. Vol. 85 No. 4. 2008.
- ⁴¹ J.E. Huheey, E.A. Keiter, R. L. Keiter, *Química Inorgánica*, 4^a ed, Oxford Univestity Press, México, 1997.
- ⁴² P.A. Vigato, S. Tamburini *, L. Bertolo, *Coord. Chem. Rev.* 251, 1311–1492, 2007.

8. ANEXO I

Susceptibilidad Magnética

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

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

Cuando se coloca cualquier sustancia en un campo magnético el campo que se produce en el interior de la muestra será mayor o menor que el campo aplicado dependiendo de que el material sea paramagnético o diamagnético.

Diversidad de métodos se han empleado para determinar la susceptibilidad magnética, entre ellos se encuentra el método de Evans, en el cual se utiliza una balanza, la balanza de Evans, la cual mide el cambio de corriente necesaria para que un conjunto de magnetos permanentemente suspendidos se conserven balanceados después de que sus campos magnéticos interactúan con la muestra, la cual se encuentra compacta en un tubo de cuarzo libre de impurezas de naturaleza paramagnética. En el método de Evans, son necesarios los siguientes datos: el peso del tubo vacío así como con muestra para determinar la masa (m), la lectura digital en la balanza con el tubo vacío (R_0) y del tubo con muestra (R), la altura de la muestra en el tubo (l) y la constante de la balanza utilizada.

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

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

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

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

$$\chi_g = \frac{Cl(R - R_0)}{10^9 m} \dots\dots\dots (2)$$

donde:

C = Constante de calibración de la balanza

R = Lectura digital en la balanza, tubo con muestra

R₀ = Lectura digital en la balanza, tubo vacío

l = Longitud de la muestra, en cm

m = Masa de la muestra

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

$$\chi_m = \chi_g (PM) \dots\dots\dots (3)$$

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

$$\chi_{corregida} = \chi_m - \chi_d \dots\dots\dots(4)$$

Donde:

X_d = Contribuciones diamagnéticas

X_m = Susceptibilidad magnética molar

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

$$\mu = \left[\frac{3kT \chi_{corr}}{N \beta^2} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

Donde:

μ = momento efectivo

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

T = Temperatura en Kelvin

N = constante de Avogadro

β = Magnetón de Bohr

La expresión puede reducirse finalmente a:

$$\mu = 2.84(\chi_{corregida} T)^{1/2} \dots\dots\dots (6)$$

Donde T = temperatura, μ = momento efectivo.

9. ANEXO II

DATOS CRISTALOGRAFICOS

1. Compuesto L_2Ni

Table 1. Crystal data and structure refinement for cut25.

Identification code	cut25
Empirical formula	C44 H42 N2 Ni O2 P2
Formula weight	751.45
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	$a = 7.3750(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 13.1430(7)$ Å $\beta = 92.138(4)^\circ$. $c = 18.6100(8)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	1802.60(14) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.384 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.669 mm ⁻¹
F(000)	788
Crystal size	0.2444 x 0.0477 x 0.0412 mm ³
Theta range for data collection	3.10 to 26.10°.
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	9270
Independent reflections	3481 [R(int) = 0.0442]
Completeness to theta = 25.00°	97.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.975 and 0.906
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3481 / 0 / 233
Goodness-of-fit on F ²	1.074
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0630, wR2 = 0.1437
R indices (all data)	R1 = 0.0898, wR2 = 0.1530
Largest diff. peak and hole	1.159 and -0.406 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for cut25. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	1322(5)	1673(3)	1614(2)	34(1)
C(2)	349(6)	1794(4)	2233(2)	43(1)
C(3)	1214(7)	1725(4)	2906(2)	53(1)
C(4)	3051(7)	1555(4)	2965(3)	53(1)
C(5)	4029(7)	1445(4)	2359(3)	50(1)
C(6)	3180(6)	1498(3)	1692(2)	42(1)
C(7)	1295(5)	2825(3)	319(2)	33(1)
C(8)	1651(7)	3694(4)	728(3)	50(1)
C(9)	2345(8)	4553(4)	419(3)	65(2)
C(10)	2642(8)	4578(4)	-304(3)	64(2)
C(11)	2282(7)	3739(4)	-718(3)	53(1)
C(12)	1630(6)	2860(4)	-408(2)	45(1)
C(13)	-2040(5)	2081(4)	832(2)	39(1)
C(14)	-3198(5)	2192(3)	139(2)	40(1)
C(15)	-3585(5)	1190(3)	-250(2)	40(1)
C(16)	1441(5)	536(3)	-1422(2)	32(1)
C(17)	2852(6)	480(4)	-1917(2)	42(1)
C(18)	2521(7)	651(4)	-2639(2)	50(1)
C(19)	803(7)	882(4)	-2909(2)	52(1)
C(20)	-578(7)	965(3)	-2450(2)	44(1)
C(21)	-319(5)	795(3)	-1708(2)	33(1)
C(22)	-1853(5)	973(3)	-1265(2)	35(1)
N(1)	-1959(4)	799(3)	-593(2)	35(1)
O(1)	-1813(4)	-367(2)	743(1)	37(1)
P(1)	305(1)	1672(1)	704(1)	31(1)
Ni(1)	0	0	0	31(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for *cut25*.

C(1)-C(2)	1.389(6)
C(1)-C(6)	1.391(5)
C(1)-P(1)	1.827(4)
C(2)-C(3)	1.388(6)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.373(7)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.369(7)
C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-C(6)	1.372(6)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(12)	1.386(6)
C(7)-C(8)	1.392(6)
C(7)-P(1)	1.838(4)
C(8)-C(9)	1.374(7)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.371(8)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-C(11)	1.366(8)
C(10)-H(10)	0.9300
C(11)-C(12)	1.384(7)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(14)	1.527(6)
C(13)-P(1)	1.835(4)
C(13)-H(13A)	0.9700
C(13)-H(13B)	0.9700
C(14)-C(15)	1.525(6)
C(14)-H(14A)	0.9700
C(14)-H(14B)	0.9700
C(15)-N(1)	1.472(5)
C(15)-H(15A)	0.9700
C(15)-H(15B)	0.9700

C(16)-O(1)#1	1.303(4)
C(16)-C(17)	1.416(6)
C(16)-C(21)	1.425(5)
C(17)-C(18)	1.376(6)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-C(19)	1.380(7)
C(18)-H(18)	0.9300
C(19)-C(20)	1.358(6)
C(19)-H(19)	0.9300
C(20)-C(21)	1.405(6)
C(20)-H(20)	0.9300
C(21)-C(22)	1.444(6)
C(22)-N(1)	1.276(5)
C(22)-H(22)	0.9300
N(1)-Ni(1)	2.071(3)
O(1)-C(16)#1	1.303(4)
O(1)-Ni(1)	2.017(3)
P(1)-Ni(1)	2.5640(10)
Ni(1)-O(1)#1	2.017(3)
Ni(1)-N(1)#1	2.071(3)
Ni(1)-P(1)#1	2.5640(10)

C(2)-C(1)-C(6)	118.0(4)
C(2)-C(1)-P(1)	124.2(3)
C(6)-C(1)-P(1)	117.8(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.5(4)
C(3)-C(2)-H(2)	119.7
C(1)-C(2)-H(2)	119.7
C(4)-C(3)-C(2)	120.1(5)
C(4)-C(3)-H(3)	120.0
C(2)-C(3)-H(3)	120.0
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(4)
C(5)-C(4)-H(4)	120.0
C(3)-C(4)-H(4)	120.0
C(4)-C(5)-C(3)	120.3(4)
C(4)-C(5)-H(5)	119.9

C(6)-C(5)-H(5)	119.9
C(5)-C(6)-C(1)	121.2(4)
C(5)-C(6)-H(6)	119.4
C(1)-C(6)-H(6)	119.4
C(12)-C(7)-C(8)	118.0(4)
C(12)-C(7)-P(1)	119.7(3)
C(8)-C(7)-P(1)	122.3(3)
C(9)-C(8)-C(7)	120.8(5)
C(9)-C(8)-H(8)	119.6
C(7)-C(8)-H(8)	119.6
C(10)-C(9)-C(8)	120.4(5)
C(10)-C(9)-H(9)	119.8
C(8)-C(9)-H(9)	119.8
C(11)-C(10)-C(9)	119.9(5)
C(11)-C(10)-H(10)	120.0
C(9)-C(10)-H(10)	120.0
C(10)-C(11)-C(12)	120.2(5)
C(10)-C(11)-H(11)	119.9
C(12)-C(11)-H(11)	119.9
C(11)-C(12)-C(7)	120.7(4)
C(11)-C(12)-H(12)	119.6
C(7)-C(12)-H(12)	119.6
C(14)-C(13)-P(1)	114.7(3)
C(14)-C(13)-H(13A)	108.6
P(1)-C(13)-H(13A)	108.6
C(14)-C(13)-H(13B)	108.6
P(1)-C(13)-H(13B)	108.6
H(13A)-C(13)-H(13B)	107.6
C(15)-C(14)-C(13)	114.1(4)
C(15)-C(14)-H(14A)	108.7
C(13)-C(14)-H(14A)	108.7
C(15)-C(14)-H(14B)	108.7
C(13)-C(14)-H(14B)	108.7
H(14A)-C(14)-H(14B)	107.6
N(1)-C(15)-C(14)	111.5(3)
N(1)-C(15)-H(15A)	109.3

C(14)-C(15)-H(15A)	109.3
N(1)-C(15)-H(15B)	109.3
C(14)-C(15)-H(15B)	109.3
H(15A)-C(15)-H(15B)	108.0
O(1)#1-C(16)-C(17)	119.2(4)
O(1)#1-C(16)-C(21)	123.9(4)
C(17)-C(16)-C(21)	116.8(4)
C(18)-C(17)-C(16)	121.2(4)
C(18)-C(17)-H(17)	119.4
C(16)-C(17)-H(17)	119.4
C(17)-C(18)-C(19)	121.2(5)
C(17)-C(18)-H(18)	119.4
C(19)-C(18)-H(18)	119.4
C(20)-C(19)-C(18)	119.3(4)
C(20)-C(19)-H(19)	120.4
C(18)-C(19)-H(19)	120.4
C(19)-C(20)-C(21)	121.9(4)
C(19)-C(20)-H(20)	119.1
C(21)-C(20)-H(20)	119.1
C(20)-C(21)-C(16)	119.5(4)
C(20)-C(21)-C(22)	117.1(4)
C(16)-C(21)-C(22)	123.2(3)
N(1)-C(22)-C(21)	127.5(4)
N(1)-C(22)-H(22)	116.3
C(21)-C(22)-H(22)	116.3
C(22)-N(1)-C(15)	116.3(3)
C(22)-N(1)-Ni(1)	123.1(3)
C(15)-N(1)-Ni(1)	120.6(3)
C(16)#1-O(1)-Ni(1)	125.8(2)
C(1)-P(1)-C(13)	103.62(19)
C(1)-P(1)-C(7)	101.82(18)
C(13)-P(1)-C(7)	101.5(2)
C(1)-P(1)-Ni(1)	119.93(14)
C(13)-P(1)-Ni(1)	104.64(14)
C(7)-P(1)-Ni(1)	122.43(13)
O(1)-Ni(1)-O(1)#1	180.0(2)

O(1)-Ni(1)-N(1)	91.12(12)
O(1)#1-Ni(1)-N(1)	88.88(12)
O(1)-Ni(1)-N(1)#1	88.88(12)
O(1)#1-Ni(1)-N(1)#1	91.12(12)
N(1)-Ni(1)-N(1)#1	180.0(2)
O(1)-Ni(1)-P(1)#1	95.58(9)
O(1)#1-Ni(1)-P(1)#1	84.42(9)
N(1)-Ni(1)-P(1)#1	96.68(9)
N(1)#1-Ni(1)-P(1)#1	83.32(9)
O(1)-Ni(1)-P(1)	84.42(9)
O(1)#1-Ni(1)-P(1)	95.58(9)
N(1)-Ni(1)-P(1)	83.32(9)
N(1)#1-Ni(1)-P(1)	96.68(9)
P(1)#1-Ni(1)-P(1)	180.00(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,-z

2. Compuesto L_2Cu

Table 1. Crystal data and structure refinement for cut19cu2.

Identification code	cut19cu2	
Empirical formula	C44 H42 Cu N2 O2 P2	
Formula weight	756.28	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.0364(6) Å	= 83.679(7)°.
	b = 9.6707(7) Å	= 87.715(8)°.
	c = 16.9515(17) Å	= 73.682(7)°.
Volume	943.89(15) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.330 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.703 mm ⁻¹	
F(000)	395	
Crystal size	0.50 x 0.10 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	2.21 to 26.29°.	
Index ranges	-7<=h<=6, -11<=k<=11, -20<=l<=21	
Reflections collected	8104	
Independent reflections	3646 [R(int) = 0.0662]	
Completeness to theta = 25.00°	99.4 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9792 and 0.7200	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3646 / 0 / 232	
Goodness-of-fit on F ²	1.034	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0681, wR2 = 0.1709	
R indices (all data)	R1 = 0.1144, wR2 = 0.2038	
Largest diff. peak and hole	0.807 and -0.384 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

for cutl9cu2. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)	C(1)
C(2)	3791(13)	2762(7)	1270(4)	76(2)	
C(3)	3817(19)	2109(9)	587(5)	102(3)	
C(4)	1820(20)	2368(9)	161(4)	103(3)	
C(5)	-193(16)	3286(8)	404(4)	87(2)	
C(6)	-198(12)	3961(7)	1092(3)	68(2)	
C(7)	1041(10)	6516(5)	2046(3)	49(1)	
C(8)	2670(11)	7056(6)	1615(3)	62(1)	
C(9)	2227(14)	8506(7)	1377(4)	78(2)	
C(10)	203(14)	9461(6)	1565(4)	76(2)	
C(11)	-1424(13)	8954(6)	1993(4)	72(2)	
C(12)	-1019(10)	7492(5)	2225(3)	57(1)	
C(13)	2752(9)	1815(5)	5451(3)	43(1)	
C(14)	3265(10)	3166(5)	5364(3)	51(1)	
C(15)	5033(10)	3386(5)	5769(3)	55(1)	
C(16)	-6369(11)	-2305(6)	3712(3)	61(1)	
C(17)	-5897(10)	-990(6)	3596(3)	55(1)	
C(18)	-4111(9)	-720(5)	4007(3)	43(1)	
C(19)	-2281(8)	2674(5)	3884(3)	43(1)	
C(20)	-415(10)	2772(5)	3280(3)	49(1)	
C(21)	-636(10)	4352(5)	2987(3)	51(1)	
C(22)	-3724(8)	695(5)	3855(3)	44(1)	
Cu(1)	0	0	5000	54(1)	
N(1)	-2209(7)	1154(4)	4163(2)	39(1)	
O(4)	1114(6)	1644(3)	5032(2)	52(1)	
P(1)	1933(2)	4579(1)	2421(1)	46(1)	

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for cutl9cu2.

C(1)-C(6)	1.368(8)
C(1)-C(2)	1.395(8)
C(1)-P(1)	1.832(5)
C(2)-C(3)	1.376(11)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.378(13)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.366(12)
C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-C(6)	1.397(9)
C(5)-H(5)	0.9300

C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(12)	1.379(8)
C(7)-C(8)	1.386(7)
C(7)-P(1)	1.844(5)
C(8)-C(9)	1.368(8)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.359(10)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-C(11)	1.367(9)
C(10)-H(10)	0.9300
C(11)-C(12)	1.380(7)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-O(4)	1.297(6)
C(13)-C(18)#1	1.413(7)
C(13)-C(14)	1.416(6)
C(14)-C(15)	1.369(8)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)#1	1.378(8)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.371(7)
C(16)-C(15)#1	1.378(8)
C(16)-H(16)	0.9300
C(17)-C(18)	1.405(7)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-C(13)#1	1.413(7)
C(18)-C(22)	1.446(6)
C(19)-N(1)	1.483(5)
C(19)-C(20)	1.507(7)
C(19)-H(19A)	0.9700
C(19)-H(19B)	0.9700
C(20)-C(21)	1.524(6)
C(20)-H(20A)	0.9700
C(20)-H(20B)	0.9700
C(21)-P(1)	1.844(5)
C(21)-H(21A)	0.9700
C(21)-H(21B)	0.9700
C(22)-N(1)	1.274(6)
C(22)-H(22)	0.9300
Cu(1)-O(4)	1.899(3)
Cu(1)-O(4)#1	1.899(3)
Cu(1)-N(1)	2.001(4)
Cu(1)-N(1)#1	2.001(4)
C(6)-C(1)-C(2)	118.6(5)
C(6)-C(1)-P(1)	124.3(4)
C(2)-C(1)-P(1)	117.1(5)
C(3)-C(2)-C(1)	120.4(8)
C(3)-C(2)-H(2)	119.8

C(1)-C(2)-H(2)	119.8
C(2)-C(3)-C(4)	120.0(8)
C(2)-C(3)-H(3)	120.0
C(4)-C(3)-H(3)	120.0
C(5)-C(4)-C(3)	120.6(7)
C(5)-C(4)-H(4)	119.7
C(3)-C(4)-H(4)	119.7
C(4)-C(5)-C(6)	119.0(8)
C(4)-C(5)-H(5)	120.5
C(6)-C(5)-H(5)	120.5
C(1)-C(6)-C(5)	121.3(7)
C(1)-C(6)-H(6)	119.4
C(5)-C(6)-H(6)	119.4
C(12)-C(7)-C(8)	117.5(5)
C(12)-C(7)-P(1)	125.3(4)
C(8)-C(7)-P(1)	116.9(4)
C(9)-C(8)-C(7)	120.7(6)
C(9)-C(8)-H(8)	119.7
C(7)-C(8)-H(8)	119.7
C(10)-C(9)-C(8)	121.3(6)
C(10)-C(9)-H(9)	119.3
C(8)-C(9)-H(9)	119.3
C(9)-C(10)-C(11)	119.0(5)
C(9)-C(10)-H(10)	120.5
C(11)-C(10)-H(10)	120.5
C(10)-C(11)-C(12)	120.3(6)
C(10)-C(11)-H(11)	119.8
C(12)-C(11)-H(11)	119.8
C(7)-C(12)-C(11)	121.1(5)
C(7)-C(12)-H(12)	119.4
C(11)-C(12)-H(12)	119.4
O(4)-C(13)-C(18)#1	124.0(4)
O(4)-C(13)-C(14)	119.2(4)
C(18)#1-C(13)-C(14)	116.7(4)
C(15)-C(14)-C(13)	121.5(5)
C(15)-C(14)-H(14)	119.2
C(13)-C(14)-H(14)	119.2
C(14)-C(15)-C(16)#1	121.3(5)
C(14)-C(15)-H(15)	119.4
C(16)#1-C(15)-H(15)	119.4
C(17)-C(16)-C(15)#1	119.0(5)
C(17)-C(16)-H(16)	120.5
C(15)#1-C(16)-H(16)	120.5
C(16)-C(17)-C(18)	121.3(5)
C(16)-C(17)-H(17)	119.4
C(18)-C(17)-H(17)	119.4
C(17)-C(18)-C(13)#1	120.1(4)
C(17)-C(18)-C(22)	118.0(4)
C(13)#1-C(18)-C(22)	121.9(4)

N(1)-C(19)-C(20)	112.3(4)
N(1)-C(19)-H(19A)	109.1
C(20)-C(19)-H(19A)	109.1
N(1)-C(19)-H(19B)	109.1
C(20)-C(19)-H(19B)	109.1
H(19A)-C(19)-H(19B)	107.9
C(19)-C(20)-C(21)	110.1(4)
C(19)-C(20)-H(20A)	109.6
C(21)-C(20)-H(20A)	109.6
C(19)-C(20)-H(20B)	109.6
C(21)-C(20)-H(20B)	109.6
H(20A)-C(20)-H(20B)	108.2
C(20)-C(21)-P(1)	112.3(4)
C(20)-C(21)-H(21A)	109.2
P(1)-C(21)-H(21A)	109.2
C(20)-C(21)-H(21B)	109.2
P(1)-C(21)-H(21B)	109.2
H(21A)-C(21)-H(21B)	107.9
N(1)-C(22)-C(18)	127.8(4)
N(1)-C(22)-H(22)	116.1
C(18)-C(22)-H(22)	116.1
O(4)-Cu(1)-O(4)#1	180.0
O(4)-Cu(1)-N(1)	88.00(14)
O(4)#1-Cu(1)-N(1)	92.00(14)
O(4)-Cu(1)-N(1)#1	92.00(14)
O(4)#1-Cu(1)-N(1)#1	88.00(14)
N(1)-Cu(1)-N(1)#1	180.00(15)
C(22)-N(1)-C(19)	114.4(4)
C(22)-N(1)-Cu(1)	124.1(3)
C(19)-N(1)-Cu(1)	121.4(3)
C(13)-O(4)-Cu(1)	130.1(3)
C(1)-P(1)-C(21)	102.3(2)
C(1)-P(1)-C(7)	101.6(2)
C(21)-P(1)-C(7)	102.5(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for cutl9cu2. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \sum h^2 a^* 2U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	66(3)	37(2)	51(3)	1(2)	9(2)	-22(2)
C(2)	80(5)	66(4)	77(4)	-16(3)	25(3)	-13(3)
C(3)	126(8)	73(5)	105(6)	-30(4)	49(6)	-23(5)
C(4)	190(11)	81(5)	62(4)	-23(4)	37(6)	-75(7)
C(5)	129(7)	79(5)	65(4)	-1(3)	-13(4)	-48(5)
C(6)	87(5)	59(3)	60(3)	-3(3)	-2(3)	-23(3)

C(7)	67(3)	44(3)	42(2)	-1(2)	-2(2)	-24(2)
C(8)	66(4)	55(3)	67(3)	-1(3)	11(3)	-22(3)
C(9)	104(6)	64(4)	77(4)	-2(3)	25(4)	-48(4)
C(10)	127(6)	35(3)	68(4)	4(2)	8(4)	-32(3)
C(11)	91(5)	45(3)	72(4)	-1(3)	19(3)	-12(3)
C(12)	69(4)	42(3)	60(3)	1(2)	13(3)	-19(3)
C(13)	50(3)	35(2)	45(2)	-3(2)	9(2)	-16(2)
C(14)	62(3)	39(3)	55(3)	0(2)	6(2)	-20(2)
C(15)	68(4)	42(3)	65(3)	-14(2)	14(3)	-28(2)
C(16)	65(4)	57(3)	69(3)	-18(3)	-3(3)	-26(3)
C(17)	57(3)	48(3)	60(3)	-5(2)	-7(2)	-14(2)
C(18)	48(3)	39(2)	43(2)	-5(2)	6(2)	-15(2)
C(19)	49(3)	31(2)	44(2)	6(2)	-1(2)	-7(2)
C(20)	64(3)	33(2)	46(3)	6(2)	7(2)	-10(2)
C(21)	62(3)	37(2)	49(3)	7(2)	7(2)	-11(2)
C(22)	44(3)	40(2)	44(2)	5(2)	1(2)	-8(2)
Cu(1)	65(1)	39(1)	59(1)	6(1)	-5(1)	-19(1)
N(1)	46(2)	28(2)	41(2)	6(1)	-3(2)	-13(2)
O(4)	68(2)	31(2)	60(2)	13(1)	-14(2)	-25(2)
P(1)	53(1)	38(1)	48(1)	4(1)	-2(1)	-14(1)

3. Compuesto L_2Co

Table 1. Crystal data and structure refinement for cut18.

Identification code	cut18
Empirical formula	C ₄₈ H ₄₉ Co N ₂ O ₆ P ₂
Formula weight	870.76
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 12.2701(2) Å = 90°. b = 13.3770(3) Å = 91.279(2)°. c = 13.0180(3) Å = 90°.
Volume	2136.20(8) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.354 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.529 mm ⁻¹
F(000)	912
Crystal size	0.305 x 0.2348 x 0.1611 mm ³
Theta range for data collection	3.13 to 29.44°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 16, -13 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	11627
Independent reflections	5071 [R(int) = 0.0233]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.934 and 0.898
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5071 / 0 / 269
Goodness-of-fit on F ²	1.031
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0882
R indices (all data)	R1 = 0.0527, wR2 = 0.0931
Largest diff. peak and hole	0.311 and -0.189 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

for cut18. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7190(1)	9462(1)	380(1)	35(1)
C(2)	6298(2)	9739(2)	951(2)	63(1)
C(3)	5515(2)	9043(2)	1188(2)	76(1)
C(4)	5604(2)	8074(2)	882(2)	58(1)
C(5)	6494(2)	7786(1)	343(2)	54(1)
C(6)	7290(1)	8472(1)	93(1)	43(1)
C(7)	7626(1)	10747(1)	-1316(1)	36(1)
C(8)	7559(2)	10025(1)	-2075(1)	47(1)
C(9)	7223(2)	10264(2)	-3063(2)	64(1)
C(10)	6943(2)	11231(2)	-3295(2)	75(1)
C(11)	6989(2)	11950(2)	-2553(2)	68(1)
C(12)	7331(1)	11725(1)	-1566(2)	48(1)
C(13)	10135(1)	11949(1)	-957(1)	41(1)
C(14)	10057(1)	11556(1)	-1958(1)	44(1)
C(15)	9925(2)	12202(2)	-2804(2)	61(1)
C(16)	9864(2)	13208(2)	-2672(2)	72(1)
C(17)	9978(2)	13599(2)	-1694(2)	74(1)
C(18)	10109(2)	12991(1)	-843(2)	58(1)
C(19)	7973(1)	11507(1)	733(1)	44(1)
C(20)	8414(2)	11421(1)	1833(1)	53(1)
C(21)	9624(2)	11195(1)	1912(1)	48(1)
C(22)	9873(1)	9486(1)	2151(1)	44(1)
N(1)	9854(1)	10197(1)	1478(1)	37(1)
O(1)	10248(1)	11391(1)	-122(1)	40(1)
P(1)	8161(1)	10395(1)	-57(1)	32(1)
Co(1)	10000	10000	0	30(1)
C(23)	7616(3)	4433(2)	910(3)	118(1)
C(24)	6560(3)	4358(2)	301(2)	92(1)
O(2)	6397(2)	3692(2)	-308(2)	135(1)
O(3)	5886(2)	5061(1)	469(2)	96(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for cut18.

C(1)-C(6)	1.383(2)
C(1)-C(2)	1.387(2)
C(1)-P(1)	1.8255(15)
C(2)-C(3)	1.377(3)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.362(3)

C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.367(3)
C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-C(6)	1.385(2)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(8)	1.384(2)
C(7)-C(12)	1.393(2)
C(7)-P(1)	1.8135(16)
C(8)-C(9)	1.379(3)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.371(3)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-C(11)	1.363(3)
C(10)-H(10)	0.9300
C(11)-C(12)	1.376(3)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-O(1)	1.3237(19)
C(13)-C(18)	1.401(2)
C(13)-C(14)	1.406(3)
C(14)-C(15)	1.407(2)
C(14)-C(22)#1	1.419(3)
C(15)-C(16)	1.359(3)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.381(3)
C(16)-H(16)	0.9300
C(17)-C(18)	1.380(3)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-H(18)	0.9300
C(19)-C(20)	1.523(3)
C(19)-P(1)	1.8258(16)
C(19)-H(19A)	0.9700
C(19)-H(19B)	0.9700
C(20)-C(21)	1.516(3)
C(20)-H(20A)	0.9700
C(20)-H(20B)	0.9700
C(21)-N(1)	1.480(2)
C(21)-H(21A)	0.9700
C(21)-H(21B)	0.9700
C(22)-N(1)	1.292(2)
C(22)-C(14)#1	1.419(3)
C(22)-H(22)	0.9300
N(1)-Co(1)	1.9546(13)
O(1)-Co(1)	1.8920(11)
P(1)-Co(1)	2.3167(4)
Co(1)-O(1)#1	1.8920(11)
Co(1)-N(1)#1	1.9546(13)
Co(1)-P(1)#1	2.3167(4)

C(23)-C(24)	1.506(5)
C(23)-H(23A)	0.9600
C(23)-H(23B)	0.9600
C(23)-H(23C)	0.9600
C(24)-O(2)	1.207(3)
C(24)-O(3)	1.274(3)
O(3)-H(3A)	1.2380
C(6)-C(1)-C(2)	118.43(15)
C(6)-C(1)-P(1)	120.55(12)
C(2)-C(1)-P(1)	120.89(13)
C(3)-C(2)-C(1)	120.17(19)
C(3)-C(2)-H(2)	119.9
C(1)-C(2)-H(2)	119.9
C(4)-C(3)-C(2)	121.16(18)
C(4)-C(3)-H(3)	119.4
C(2)-C(3)-H(3)	119.4
C(3)-C(4)-C(5)	119.24(17)
C(3)-C(4)-H(4)	120.4
C(5)-C(4)-H(4)	120.4
C(4)-C(5)-C(6)	120.65(18)
C(4)-C(5)-H(5)	119.7
C(6)-C(5)-H(5)	119.7
C(1)-C(6)-C(5)	120.31(16)
C(1)-C(6)-H(6)	119.8
C(5)-C(6)-H(6)	119.8
C(8)-C(7)-C(12)	118.49(16)
C(8)-C(7)-P(1)	118.59(12)
C(12)-C(7)-P(1)	122.84(14)
C(9)-C(8)-C(7)	121.06(18)
C(9)-C(8)-H(8)	119.5
C(7)-C(8)-H(8)	119.5
C(10)-C(9)-C(8)	119.6(2)
C(10)-C(9)-H(9)	120.2
C(8)-C(9)-H(9)	120.2
C(11)-C(10)-C(9)	120.2(2)
C(11)-C(10)-H(10)	119.9
C(9)-C(10)-H(10)	119.9
C(10)-C(11)-C(12)	121.0(2)
C(10)-C(11)-H(11)	119.5
C(12)-C(11)-H(11)	119.5
C(11)-C(12)-C(7)	119.72(19)
C(11)-C(12)-H(12)	120.1
C(7)-C(12)-H(12)	120.1
O(1)-C(13)-C(18)	118.49(17)
O(1)-C(13)-C(14)	123.56(14)
C(18)-C(13)-C(14)	117.94(16)
C(13)-C(14)-C(15)	120.00(18)
C(13)-C(14)-C(22)#1	121.89(15)

C(15)-C(14)-C(22)#1	118.10(18)
C(16)-C(15)-C(14)	121.0(2)
C(16)-C(15)-H(15)	119.5
C(14)-C(15)-H(15)	119.5
C(15)-C(16)-C(17)	119.1(2)
C(15)-C(16)-H(16)	120.4
C(17)-C(16)-H(16)	120.4
C(18)-C(17)-C(16)	121.6(2)
C(18)-C(17)-H(17)	119.2
C(16)-C(17)-H(17)	119.2
C(17)-C(18)-C(13)	120.2(2)
C(17)-C(18)-H(18)	119.9
C(13)-C(18)-H(18)	119.9
C(20)-C(19)-P(1)	114.93(12)
C(20)-C(19)-H(19A)	108.5
P(1)-C(19)-H(19A)	108.5
C(20)-C(19)-H(19B)	108.5
P(1)-C(19)-H(19B)	108.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	107.5
C(21)-C(20)-C(19)	113.95(14)
C(21)-C(20)-H(20A)	108.8
C(19)-C(20)-H(20A)	108.8
C(21)-C(20)-H(20B)	108.8
C(19)-C(20)-H(20B)	108.8
H(20A)-C(20)-H(20B)	107.7
N(1)-C(21)-C(20)	110.40(14)
N(1)-C(21)-H(21A)	109.6
C(20)-C(21)-H(21A)	109.6
N(1)-C(21)-H(21B)	109.6
C(20)-C(21)-H(21B)	109.6
H(21A)-C(21)-H(21B)	108.1
N(1)-C(22)-C(14)#1	127.07(16)
N(1)-C(22)-H(22)	116.5
C(14)#1-C(22)-H(22)	116.5
C(22)-N(1)-C(21)	113.96(14)
C(22)-N(1)-Co(1)	124.58(12)
C(21)-N(1)-Co(1)	121.31(11)
C(13)-O(1)-Co(1)	127.59(11)
C(7)-P(1)-C(1)	103.51(7)
C(7)-P(1)-C(19)	104.45(8)
C(1)-P(1)-C(19)	106.80(8)
C(7)-P(1)-Co(1)	114.90(5)
C(1)-P(1)-Co(1)	118.43(5)
C(19)-P(1)-Co(1)	107.65(6)
O(1)#1-Co(1)-O(1)	180.0
O(1)#1-Co(1)-N(1)#1	88.22(5)
O(1)-Co(1)-N(1)#1	91.78(5)
O(1)#1-Co(1)-N(1)	91.78(5)
O(1)-Co(1)-N(1)	88.22(5)

N(1)#1-Co(1)-N(1)	180.00(8)
O(1)#1-Co(1)-P(1)#1	86.06(4)
O(1)-Co(1)-P(1)#1	93.94(4)
N(1)#1-Co(1)-P(1)#1	83.71(4)
N(1)-Co(1)-P(1)#1	96.29(4)
O(1)#1-Co(1)-P(1)	93.94(4)
O(1)-Co(1)-P(1)	86.06(4)
N(1)#1-Co(1)-P(1)	96.29(4)
N(1)-Co(1)-P(1)	83.71(4)
P(1)#1-Co(1)-P(1)	180.0
C(24)-C(23)-H(23A)	109.5
C(24)-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(24)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
O(2)-C(24)-O(3)	124.0(4)
O(2)-C(24)-C(23)	121.5(3)
O(3)-C(24)-C(23)	114.5(3)
C(24)-O(3)-H(3A)	115.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,-y+2,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for cut18. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \sum_{i,j} h^i a^i b^j U^{ij} + \dots + 2 \sum_i h^i a^i b^i U^{ii}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	31(1)	36(1)	39(1)	4(1)	2(1)	-3(1)
C(2)	52(1)	49(1)	91(2)	-7(1)	30(1)	-3(1)
C(3)	53(1)	74(2)	102(2)	0(1)	41(1)	-10(1)
C(4)	47(1)	59(1)	69(1)	18(1)	6(1)	-17(1)
C(5)	51(1)	40(1)	70(1)	3(1)	-4(1)	-8(1)
C(6)	37(1)	40(1)	53(1)	-3(1)	5(1)	-4(1)
C(7)	25(1)	39(1)	45(1)	9(1)	2(1)	-1(1)
C(8)	46(1)	51(1)	45(1)	3(1)	-3(1)	1(1)
C(9)	60(1)	86(2)	46(1)	4(1)	-5(1)	-8(1)
C(10)	56(1)	107(2)	60(1)	34(1)	-15(1)	-13(1)
C(11)	47(1)	66(1)	91(2)	41(1)	-10(1)	-2(1)
C(12)	35(1)	42(1)	67(1)	14(1)	0(1)	1(1)
C(13)	27(1)	37(1)	59(1)	13(1)	0(1)	-2(1)
C(14)	33(1)	51(1)	48(1)	16(1)	7(1)	0(1)
C(15)	47(1)	75(2)	60(1)	30(1)	7(1)	1(1)
C(16)	61(1)	68(2)	87(2)	42(1)	-4(1)	-6(1)
C(17)	58(1)	41(1)	123(2)	32(1)	-17(1)	-6(1)
C(18)	50(1)	40(1)	83(1)	9(1)	-12(1)	-5(1)
C(19)	40(1)	34(1)	58(1)	-9(1)	5(1)	4(1)
C(20)	58(1)	49(1)	51(1)	-16(1)	8(1)	5(1)

C(21)	56(1)	49(1)	40(1)	-12(1)	-3(1)	-2(1)
C(22)	37(1)	60(1)	36(1)	7(1)	5(1)	1(1)
N(1)	33(1)	43(1)	36(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
O(1)	42(1)	32(1)	45(1)	4(1)	-3(1)	-4(1)
P(1)	28(1)	29(1)	38(1)	0(1)	3(1)	1(1)
Co(1)	29(1)	29(1)	32(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
C(23)	115(3)	113(3)	126(3)	-24(2)	23(2)	8(2)
C(24)	127(3)	55(2)	96(2)	-13(1)	66(2)	-9(2)
O(2)	118(2)	86(1)	204(3)	-75(2)	50(2)	-19(1)
O(3)	143(2)	70(1)	75(1)	-10(1)	28(1)	23(1)

Table 5. Torsion angles [°] for cut18.

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.4(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	173.55(19)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.8(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.9(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.1(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	2.2(3)
P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-173.72(14)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.5(3)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	1.0(3)
P(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-175.91(15)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.5(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.4(3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.9(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-0.5(3)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	-0.5(2)
P(1)-C(7)-C(12)-C(11)	176.26(13)
O(1)-C(13)-C(14)-C(15)	179.27(15)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.9(2)
O(1)-C(13)-C(14)-C(22)#1	-1.9(2)
C(18)-C(13)-C(14)-C(22)#1	176.93(16)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.4(3)
C(22)#1-C(14)-C(15)-C(16)	-179.24(18)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	2.6(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-2.5(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	0.2(3)
O(1)-C(13)-C(18)-C(17)	-179.12(17)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	2.0(2)
P(1)-C(19)-C(20)-C(21)	58.68(19)
C(19)-C(20)-C(21)-N(1)	-64.7(2)
C(14)#1-C(22)-N(1)-C(21)	172.02(16)
C(14)#1-C(22)-N(1)-Co(1)	-3.5(2)
C(20)-C(21)-N(1)-C(22)	-93.61(17)
C(20)-C(21)-N(1)-Co(1)	82.05(16)
C(18)-C(13)-O(1)-Co(1)	165.26(12)
C(14)-C(13)-O(1)-Co(1)	-15.9(2)

C(8)-C(7)-P(1)-C(1)	-62.39(14)
C(12)-C(7)-P(1)-C(1)	120.88(13)
C(8)-C(7)-P(1)-C(19)	-174.04(13)
C(12)-C(7)-P(1)-C(19)	9.23(15)
C(8)-C(7)-P(1)-Co(1)	68.26(13)
C(12)-C(7)-P(1)-Co(1)	-108.48(12)
C(6)-C(1)-P(1)-C(7)	84.43(15)
C(2)-C(1)-P(1)-C(7)	-91.39(17)
C(6)-C(1)-P(1)-C(19)	-165.65(13)
C(2)-C(1)-P(1)-C(19)	18.53(18)
C(6)-C(1)-P(1)-Co(1)	-44.07(15)
C(2)-C(1)-P(1)-Co(1)	140.11(15)
C(20)-C(19)-P(1)-C(7)	-177.19(13)
C(20)-C(19)-P(1)-C(1)	73.55(14)
C(20)-C(19)-P(1)-Co(1)	-54.62(14)
C(13)-O(1)-Co(1)-O(1)#1	-167(100)
C(13)-O(1)-Co(1)-N(1)#1	20.67(13)
C(13)-O(1)-Co(1)-N(1)	-159.33(13)
C(13)-O(1)-Co(1)-P(1)#1	104.49(12)
C(13)-O(1)-Co(1)-P(1)	-75.51(12)
C(22)-N(1)-Co(1)-O(1)#1	14.34(13)
C(21)-N(1)-Co(1)-O(1)#1	-160.84(12)
C(22)-N(1)-Co(1)-O(1)	-165.66(13)
C(21)-N(1)-Co(1)-O(1)	19.16(12)
C(22)-N(1)-Co(1)-N(1)#1	-35(100)
C(21)-N(1)-Co(1)-N(1)#1	150(100)
C(22)-N(1)-Co(1)-P(1)#1	-71.89(13)
C(21)-N(1)-Co(1)-P(1)#1	112.93(11)
C(22)-N(1)-Co(1)-P(1)	108.11(13)
C(21)-N(1)-Co(1)-P(1)	-67.07(11)
C(7)-P(1)-Co(1)-O(1)#1	-105.82(7)
C(1)-P(1)-Co(1)-O(1)#1	17.15(7)
C(19)-P(1)-Co(1)-O(1)#1	138.30(7)
C(7)-P(1)-Co(1)-O(1)	74.18(7)
C(1)-P(1)-Co(1)-O(1)	-162.85(7)
C(19)-P(1)-Co(1)-O(1)	-41.70(7)
C(7)-P(1)-Co(1)-N(1)#1	-17.18(7)
C(1)-P(1)-Co(1)-N(1)#1	105.79(7)
C(19)-P(1)-Co(1)-N(1)#1	-133.06(7)
C(7)-P(1)-Co(1)-N(1)	162.82(7)
C(1)-P(1)-Co(1)-N(1)	-74.21(7)
C(19)-P(1)-Co(1)-N(1)	46.94(7)
C(7)-P(1)-Co(1)-P(1)#1	-174(100)
C(1)-P(1)-Co(1)-P(1)#1	-51(100)
C(19)-P(1)-Co(1)-P(1)#1	70(100)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,-y+2,-z