



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE METALES DEL
GRUPO 10 CON LIGANTES POTENCIALMENTE BINUCLEANTES DERIVADOS DEL 2,6-
DIFORMIL-4-METILFENOL Y DIFENILFOSFIN-AMINAS”

INFORME DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

MANUEL ALBERTO CABRA GÓMEZ



TUTOR: Dr. Armando Marín Becerra

AÑO: 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A MI FAMILIA Y AMIGOS
Gracias Totales.

Introducción:

Desde los años 70 ha habido un gran interés en los compuestos de coordinación derivados del 2,6-diformil-4-metilfenol.^{1,2} Los ligantes preparados a partir de este precursor son potencialmente binucleantes, es decir, tienen la capacidad de alojar dos metales en sus cavidades o compartimentos (fig. 1).

Los compuestos derivados de estos ligantes han mostrado propiedades muy interesantes; de entre ellas se puede mencionar que se han empleado como sensores selectivos de iones metálicos³⁻⁶ y como modelos de centros activos de metaloenzimas⁷.

Los compuestos de coordinación derivados de 2,6-dicarbonilfenol pueden ser clasificados como "Macrocíclicos", "End off" y "Side off"⁸ (Figura 1).

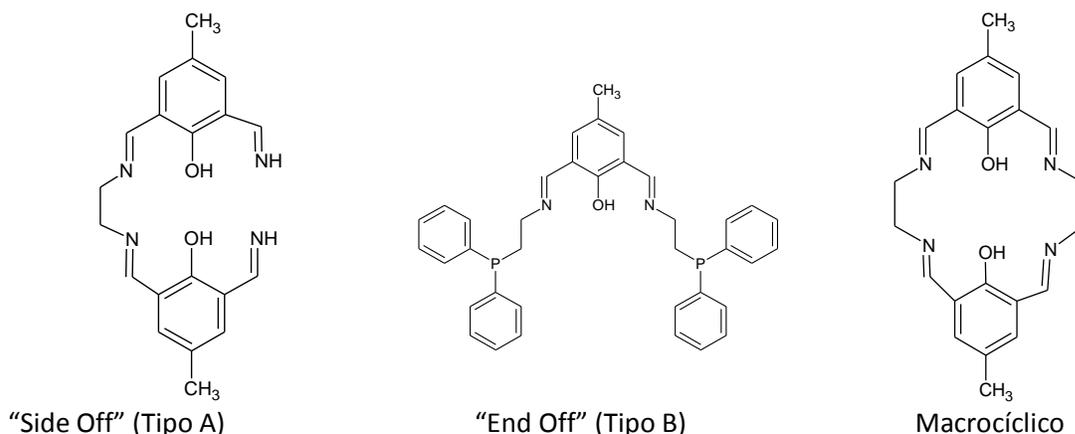


Figura 1. Ligantes potencialmente binucleantes

Estos ligantes son muy versátiles pues dependiendo de la amina empleada en la formación de la base de Schiff, es posible añadir átomos donadores de diferente naturaleza (bases duras ó blandas) en la estructura de ligante^{9,10}.

En la mayor parte de los ligantes tipo "End off" preparados a la fecha, el conjunto de átomos donadores es "duro", donde los átomos donadores (además del fenol y el nitrógeno de la base de Schiff) presentan átomos donadores de oxígeno o nitrógeno¹¹. Son pocos los ejemplos que incorporan átomos donadores más "blandos", como azufre o fósforo¹². A la fecha se ha informado sólo un compuesto en el que los átomos donadores de este tipo de sistemas presenten un conjunto N-O-P, donde sintetizan compuestos con Ni²⁺ y Pd²⁺, similares al presente trabajo.¹³

Este tipo de donadores puede resultar muy versátil pues resultaría adecuado para coordinar a uno o dos metales de acidez intermedia (1ª serie de transición), o incluso blandos (de la 2ª y 3ª), teniendo además la propiedad de ser flexible, lo que en principio permitirá estabilizar diversas geometrías.

Antecedentes:

Hacia 1970 Robson^{1,2} informó la síntesis de compuestos de coordinación con ligantes macrocíclicos binucleantes, abriendo una puerta hacia nuevas líneas de investigación con muy diversos enfoques.

Los ligantes con estas posibilidades de coordinación fueron a la postre llamados ligantes compartimentados o compartimentales¹⁴, por presentar en su estructura dos o más cavidades o compartimentos que permiten alojar a igual número de iones metálicos.

De entre estos, los ligantes compartimentados que poseen dos o más entidades de coordinación en proximidad representan el ejemplo más ampliamente estudiado. Estos sistemas han mostrado la capacidad de coordinar diversos iones metálicos con gran selectividad.^{15, 16}

Si bien los primeros ejemplos de compuestos derivados del 2,6-diformilfenol fueron ligantes macrocíclicos (del tipo [2+2]), pronto se encontraron en la literatura sistemas tipo "Side off" [2+1] (Tipo A en la figura 1) y "End off" [1+2], (Tipo B en la figura 1).¹⁴

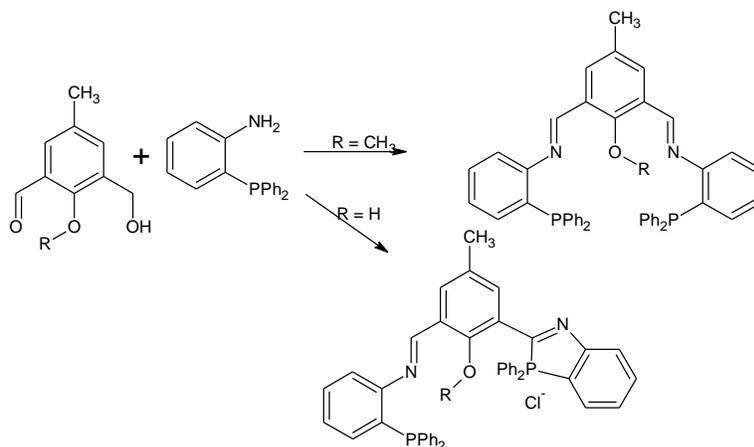
Los ligantes de tipo "End off" [1+2] se derivan de la condensación de un equivalente del precursor diformilo y dos equivalentes de una amina primaria funcionalizada, con lo cual se generan dos cámaras o compartimentos que presentan un grupo puente endógeno (-OH o -SH), en donde las cadenas laterales resultantes pueden o no contener átomos donadores adicionales (N, O, S, P, etc.). Con este método se han preparado múltiples ligantes con compartimentos tanto simétricos como asimétricos.¹⁴

Las condiciones experimentales son importantes dado que en algunos casos las bases de Schiff generadas por condensación al calentarlas evolucionan a sistemas más complejos.

Por su arquitectura, este tipo de sistemas se ha empleado en el estudio de interacciones intermetálicas, pues dada la proximidad de los iones metálicos coordinados, con frecuencia se ha observado que estos presentan propiedades magnéticas que no son la simple suma de las de los iones individuales, pues a través del puente endógeno pueden establecerse interacciones tanto ferro como antiferromagnéticas¹. Adicionalmente, se ha observado que la distancia entre las dos cámaras y/o los centros metálicos modifica considerablemente esta interacción haciendo a estos sistemas buenos candidatos para la fabricación de ferromagnetos moleculares.¹⁴

Es importante mencionar que, a la fecha, han sido informados dos compuestos del tipo "End off", en que los grupos donadores adicionales son del tipo fosfina, en donde la principal diferencia con los que se presentan en este informe es la naturaleza del puente endógeno.

En el primero de los informes que tratan estos compuestos¹³, la principal diferencia es el brazo colgante (difencilfosfinoanilina), que es más rígido que el presentado en el presente trabajo. el cual al sintetizar el ligante con la 2,6-diformil-4-metilfenol, obtienen resultados como la ciclización de la fosfina con el C de la base de Schiff, formando el azafosfolinio, el cual no permite tener el sitio de coordinación libre impidiendo así la coordinación en la cavidad deseada. Al realizar la síntesis por hormado con Ni²⁺, se obtiene el producto con una cavidad impedida por la formación del ciclo mientras que la otra se encuentra formada por la base de Schiff y el sitio de coordinación generado está ocupado por Ni²⁺, con una geometría cuadrada ligeramente deformada.

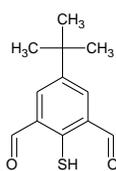


Síntesis del benzoazafosfolinio ciclizado lateralmente¹³

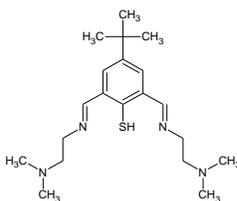
Para los compuestos análogos sintetizados con Pd^{2+} , cuando el O puente del cresol es metilado para evitar dicha función, el Pd^{2+} se coordina con N y P en los 2 sitios, completándose la esfera de coordinación con grupos metilo y Cl^- . Cuando el ligante preparado es el que sólo tiene un brazo colgante, y utilizando el O del cresol sin metilarlo con un equivalente de Pd, el compuesto de coordinación que se forma es con un conjunto de átomos donadores N-O-P con Pd^{2+} , completando la esfera de coordinación un metilo.¹³

En el trabajo publicado por Kersting y colaboradores¹² se emplea un grupo tiofenol como puente mientras que en los compuestos contenidos en el presente reporte se emplea al fenol como grupo puente.

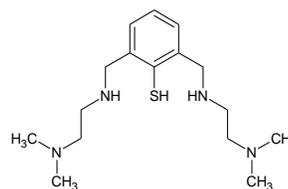
Las estructuras de los compuestos de coordinación del reporte antes mencionado se ilustran en la Figura 2. En ese reporte se informan compuestos derivados de Pd^{2+} frente a diferentes ligantes derivados del 2,6-diformil-tiofenol del tipo $[\text{Pd}_2(4)(\text{X})_2](\text{ClO}_4)$ donde $\text{X} = \text{Cl}^-$, SCN^- , N_3^- . En estos compuestos se observa que la coordinación de ambos centros metálicos es muy similar, en donde el centro metálico exhibe una geometría cuadrada ligeramente distorsionada, con una distancia Pd - Pd de 3.91 Å.¹²



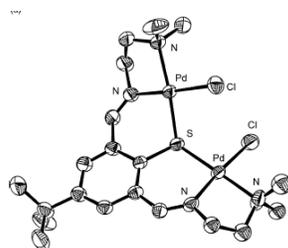
LH = 4



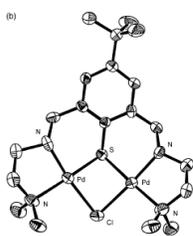
LH = 5



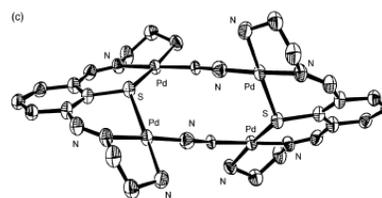
LH = 6



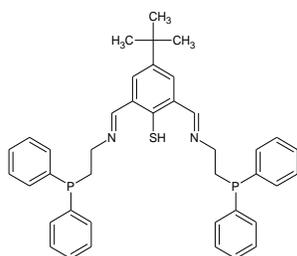
$[\text{Pd}_2(5)(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4)$



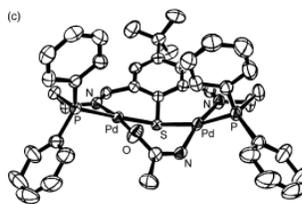
$[\text{Pd}_2(5)(\text{Cl})](\text{ClO}_4)_2$



$[\text{Pd}_2(5)(\mu\text{-CN})_2](\text{ClO}_4)$



LH = 6



$[\text{Pd}_2(6)(\text{NHCOOH}_3)_2](\text{ClO}_4)$

Figura 2. Compuestos de paladio, Kersting y colaboradores¹²

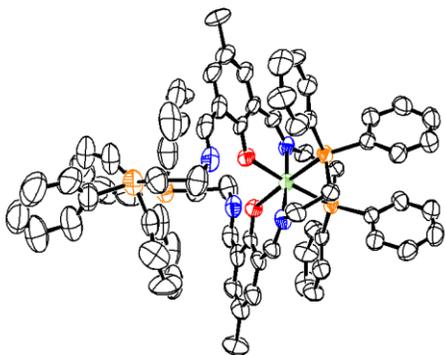
Al condensar el compuesto dicarbonílico (4) con dos equivalentes de N,N'-dimetil-etilendiamina se obtiene el ligante (5), del cual puede obtenerse el ligante análogo a (6), a través de la reducción de la base de Schiff.

Por su parte, el ligante (5) se obtuvo a partir de la condensación de 2 equivalentes de 2-(difenilfosfin)etilamina con el precursor dicarbonílico (4).

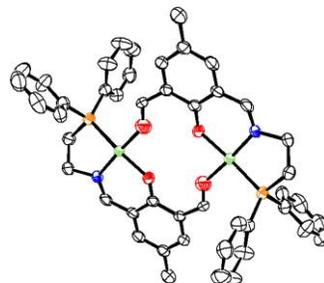
Al hacer reaccionar el ligante (5) con $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2(\text{Cl})_2]$ se obtuvo el compuesto $[\text{Pd}_2(5)(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4)$ o bien $[\text{Pd}_2(5)(\text{Cl})](\text{ClO}_4)_2$. Se menciona que el compuesto $[\text{Pd}_2(5)(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4)$ presenta actividad catalítica tanto en la polimerización de norborneno como en la adición vinílica, si se activa con metilalumoxano o $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 / \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ pero sin el co-catalizador mencionado no se observa reacción.

La actividad de este compuesto que se sugiere es debida a la presencia del grupo $\text{Ph}_2\text{P-R}$ en el ligante coordinado con el centro metálico, siendo éste el sitio activo, dado que la unión Pd-P es menos lábil que los análogos con Pd-N (es decir es menos favorecido a descoordinarse) en presencia del co-catalizador y crear el sitio libre requerido¹².

Cabe señalar que en el trabajo previo a este informe²¹ se reportaron 2 compuestos de coordinación con Ni^{2+} con el ligante L(1A) y L(1B), los cuales presentan las siguientes estructuras cristalinas:



Representación ORTEP del compuesto
 $[\text{L}_2\text{Ni}](\text{PF}_6)_2$



Representación ORTEP de $[\text{L}_2\text{Ni}]^{2+}$

Objetivo:

El objetivo del presente trabajo es sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación de iones metálicos del grupo 10 (Ni^{2+} , Pd^{2+} y Pt^{2+}) con los ligandos derivados de la condensación del 2,6-diformil-4-metilfenol con 2-(difenilfosfin)etilamina y 3-(difenilfosfin)propilamina. (fig. 3)

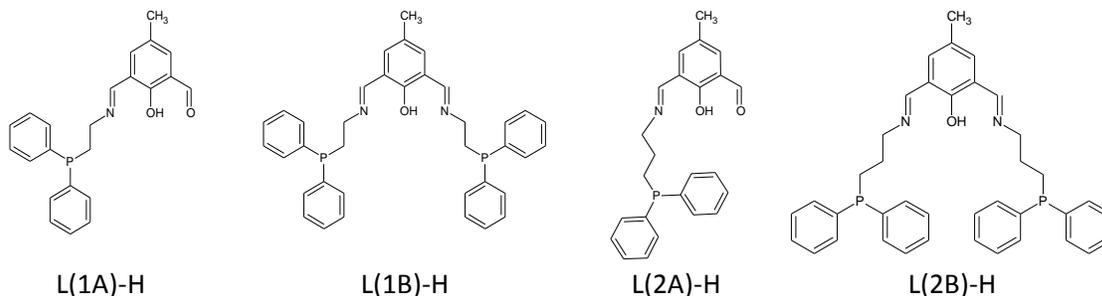


Fig. 3. Ligandos sintetizados

Metodología:

1) Síntesis de materias primas. Síntesis del 2, 6-diformil-4-metilfenol: La síntesis de este precursor se llevó a cabo mediante la metodología propuesta por Gagué y colaboradores¹⁸ Figura 4.

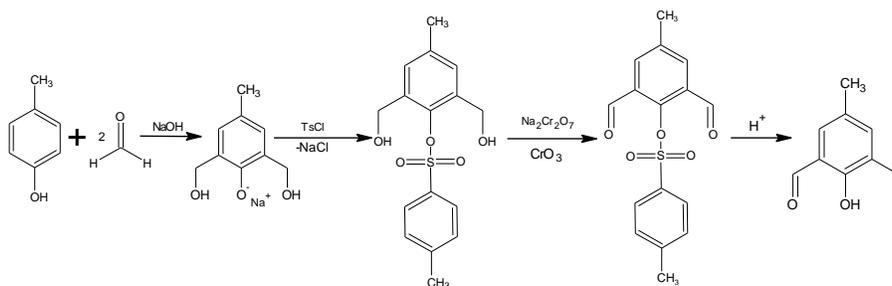


Figura 4. Síntesis propuesta por Gagué¹⁸

Síntesis de difenilfosfina: este compuesto se preparó empleando el método de Bianco^{19a} (Figura 5):

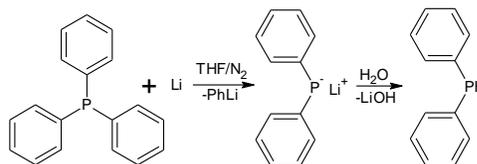


Figura 5. Síntesis de la difenilfosfina^{19a}

Síntesis de 2-(difenilfosfino)etilamina: éste compuesto se preparó de acuerdo a la síntesis propuesta por Habtermariam^{19b} Fig. 6:

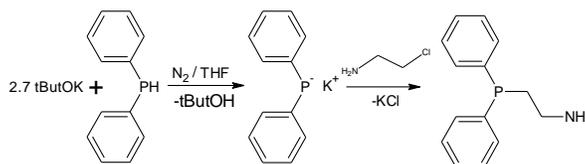


Figura 6. Síntesis de la fosfinamina^{19b}

A continuación se presentan los ligandos trabajados en el presente trabajo:

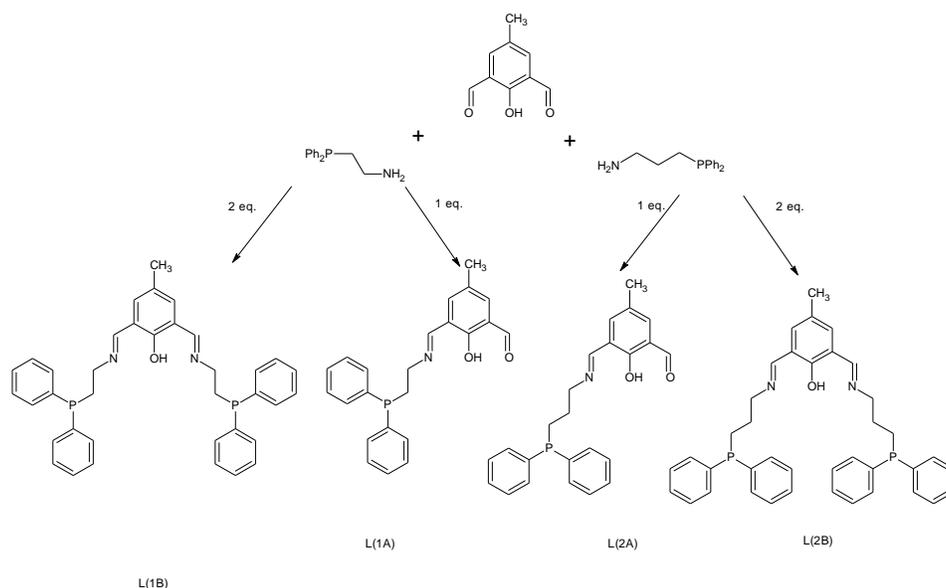


Figura 7. Diferentes derivados de la condensación de 2-(difenilfosfino)etilamina o 3-(difenilfosfino)propilamina y 4-metil, 2,6-diformil-4-metil-fenol

2) Síntesis de los compuestos de coordinación. Se llevó a cabo por dos métodos distintos: síntesis directa y por hormado obteniéndose diferentes productos Fig. 7.

Síntesis Directa: La reacción se hace mediante la condensación del 2,6-diformil-4-metilfenol con 2-(difenilfosfino)etilamina para la obtención del compuesto con la base de Schiff la cual se ilustra en la figura 8:

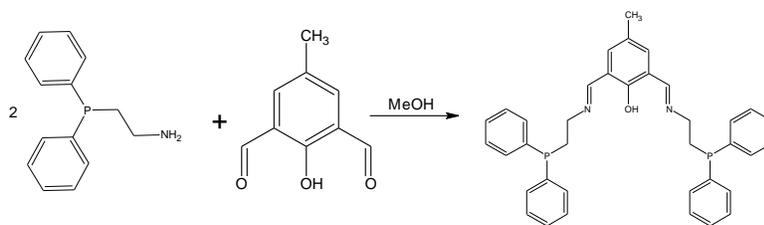


Figura 8. Síntesis directa del ligante 1B

Al ligante así obtenido debe añadirse la sal metálica con prontitud pues se observó que el ligante una vez preparado se oxida con facilidad, lo cual se evidencia por un cambio en el color de la disolución que lo contiene.

La formación de la base de Schiff va acompañada de un cambio nítido en el color de la disolución, la cual se torna amarillo intenso, mientras que la oxidación del ligante torna la disolución a un color naranja intenso.

La adición de la sal metálica se acompaña con la adición de trietilamina que coadyuva en la desprotonación del fenol.

Síntesis por hormado:

El ligante se construye alrededor del metal de acuerdo al siguiente esquema (Fig. 9):

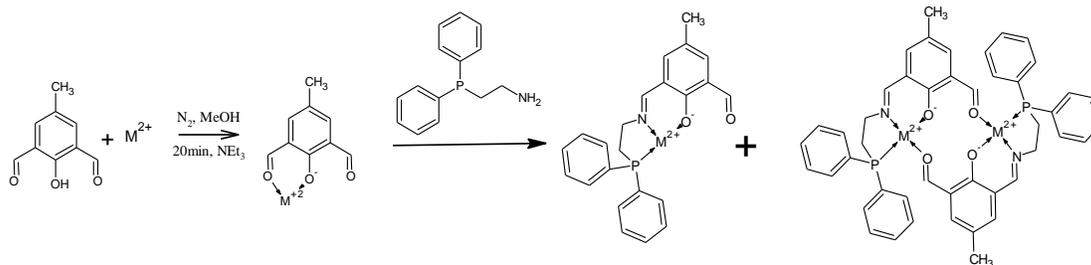


Figura 9. Síntesis por hormado del ligante 1A.

Esta síntesis sólo se llevó a cabo para los compuestos de Ni^{2+} , ya que en aquellos de Pd^{2+} y Pt^{2+} la reacción de hormado no se lleva a cabo debido a que estos iones no son suficientemente lábiles.

Para preparar los compuestos de Pt^{2+} y Pd^{2+} con este ligante es necesario efectuar primero la condensación para la formación de la base de Schiff (es decir Síntesis directa) en proporción diformilo:fosfinamina 1:1 para luego agregar el ión metálico correspondiente, (en los cuales se utilizaron como reactivos $[Pd(AcO)_2]$ y $K_2[PtCl_4]$).

Resultados:

Para el compuesto de Pd^{2+} la reacción se efectuó con relación L:M de 1:1, de acuerdo al siguiente esquema (Fig. 10):

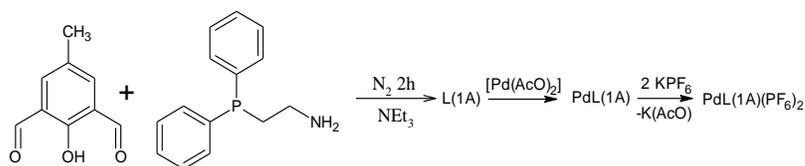


Figura 10. Síntesis del compuesto de $[\text{PdL}(1\text{A})](\text{PF}_6)_2$

En el espectro de infrarrojo del compuesto obtenido se aprecia la banda correspondiente a la vibración del grupo $\text{C}=\text{N}$ de la base de Schiff en 1625 cm^{-1} . Otras absorciones de importancia son: PPh_2 en 694 cm^{-1} y PF_6 en 840 cm^{-1} .

En el espectro de masas (FAB^+) se encuentran los picos asociados a: $\text{PdL}(1\text{A})$ en $m/z=479$ (A), también se aprecia en 563 $\text{Pd}(\text{fosfina})_2$, en 691 (B) el de $\text{PdL}(1\text{B})$, en 799 (C) el de $\text{Pd}_2\text{L}(1\text{B})$, y en 1384 (D) el pico de $\text{Pd}_2\text{L}(1\text{B})_2$ (Fig. 11). Se intentó preparar el $\text{L}(1\text{A})$ y se aprecia la señal en el espectro de masas(A), también se observa el pico de $\text{L}(1\text{B})$ en diferentes formas, ya sea con uno o dos Pd , y uno o dos ligantes.

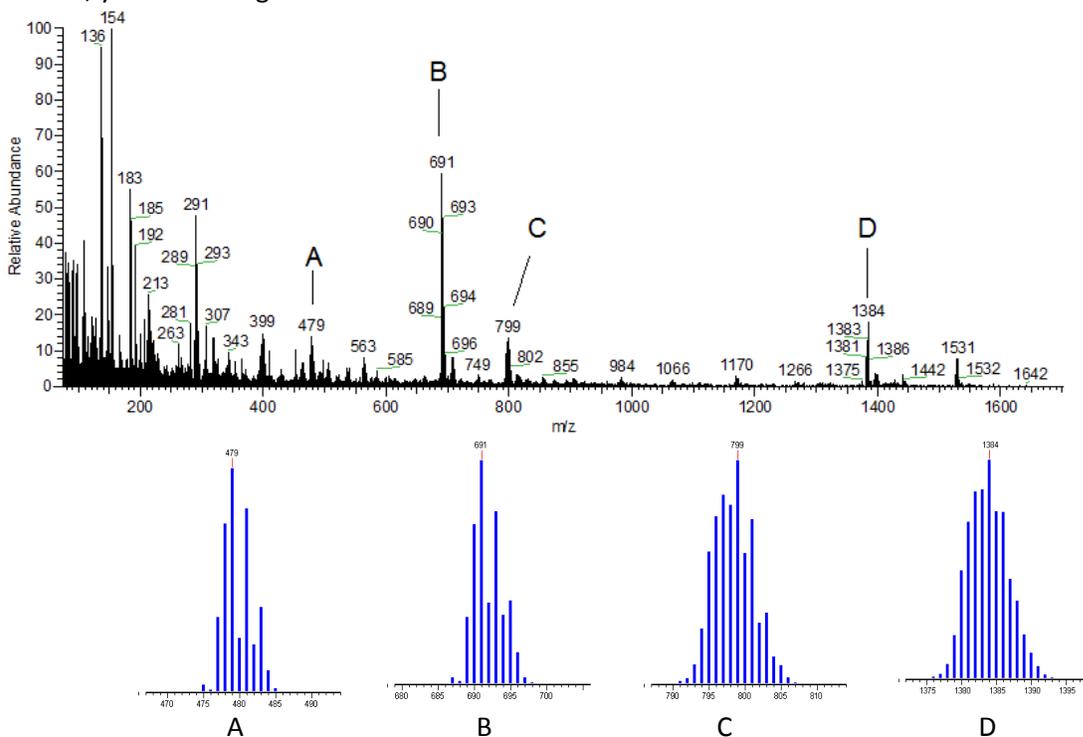


Figura 11. Espectro de masas y simulación de $[\text{PdL}(1\text{A})]$

En el análisis elemental se observa que la composición difiere importantemente de los valores calculados, lo que indica que el compuesto obtenido no es único:

	[PdL(1A)](PF ₆) C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ P ₂ F ₆ Pd	[PdL(1B)]PF ₆ C ₃₇ H ₃₅ N ₂ OP ₃ F ₆ Pd	[Pd ₂ L(1B)](PF ₆) ₃ C ₃₇ H ₃₅ N ₂ OP ₅ F ₁₈ Pd ₂	% Experimental
% C	44.14	53.09	36.03	45.96
% N	2.23	3.34	2.27	2.487
% H	3.38	4.21	2.86	4.13

Sin embargo de esta mezcla de reacción fue posible aislar un cristal, el cual corresponde a [Pd₂L(1B)](PF₆)₃, que si bien presenta mucho desorden, sí permite la colección suficiente de datos para elucidar y proponer un modelo de estructura, no obstante los datos obtenidos no permiten refinarla con gran calidad cristalográfica. Algunos datos cristalográficos selectos son presentados en el anexo 1.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para este compuesto:

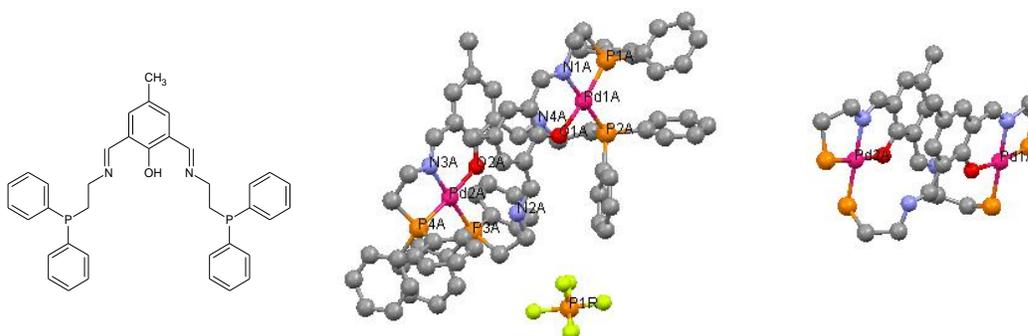
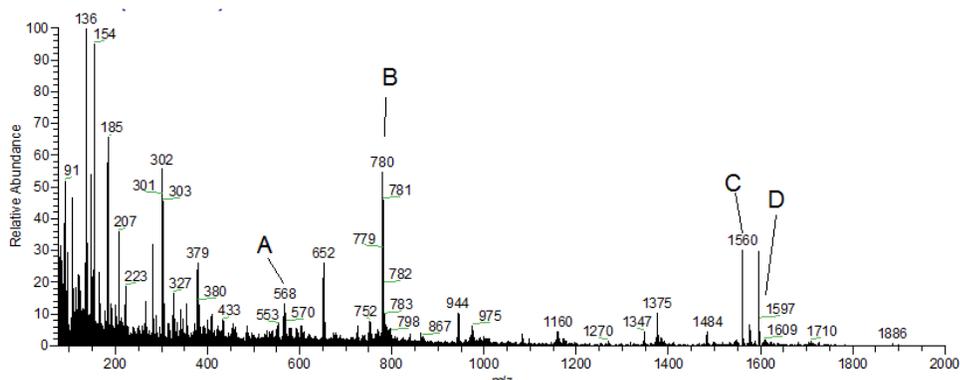


Figura 12. Representación del compuesto [Pd₂L(1B)₂](PF₆)₂ y acercamiento de los centros metálicos; los H han sido omitidos.

Para el compuesto que se obtiene a partir del ligante L(1B) con K₂[PtCl₄] en relación 1:1, el cual se propone como [PtL(1B)], se llevó a cabo la reacción en diferentes condiciones, tal como la mezcla MeOH – Agua, con variación de temperatura, en MeOH, THF y H₂O e incluso en atmósfera inerte, siendo no concluyentes para los fines del presente trabajo; la reacción con mezcla MeOH – H₂O arroja los siguientes resultados:

En el espectro de infrarrojo se observan las bandas de absorción del grupo N=C en 1618 cm⁻¹, y PPh₂ en 691 cm⁻¹. En el análisis de masas se encuentran los picos asociados a varios productos, tanto de condensación 1:1 (ligante L1A), 1:2 (ligante L1B) así como de la reacción del platino con el precursor fosfinamina: Pt(PN)₂, donde este último se observa en m/z = 652. Se observan también los picos correspondientes a: PtL(1A) en 568 (A), PtL(1B) en 780 (B), al dímero [PtL(1B)]₂ en 1560 (C) y en 1596 la correspondiente a Pt₂L(1B)₂(H₂O)₂ (D)



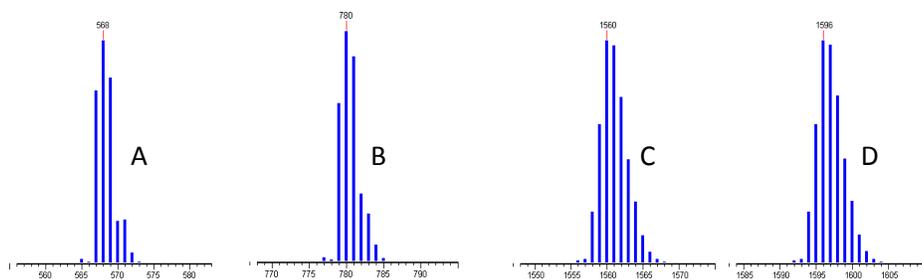


Figura 13. Espectro de masas y simulación de [PtL(1B)]

Cuando se intentó incrementar la proporción entre el ligante y el metal (1:2) se obtuvieron resultados aún menos satisfactorios pues a pesar de que el espectro de infrarrojo del producto aislado muestra tanto la banda asignable a la base de Schiff en 1620 cm^{-1} como al grupo PPh_2 en 692 cm^{-1} sin embargo, en el espectro de masas (FAB^+) sólo se observan los fragmentos asignables a [PtL(1A)] en 568, en 652 se observa el compuesto con el precursor fosfinamina $\text{Pt}(\text{PN})_2$, $\text{PtL(1B)H}_2\text{O}$ en 798 y $\text{Pt}_2\text{L(1B)Cl}$ $m/z = 1010$.

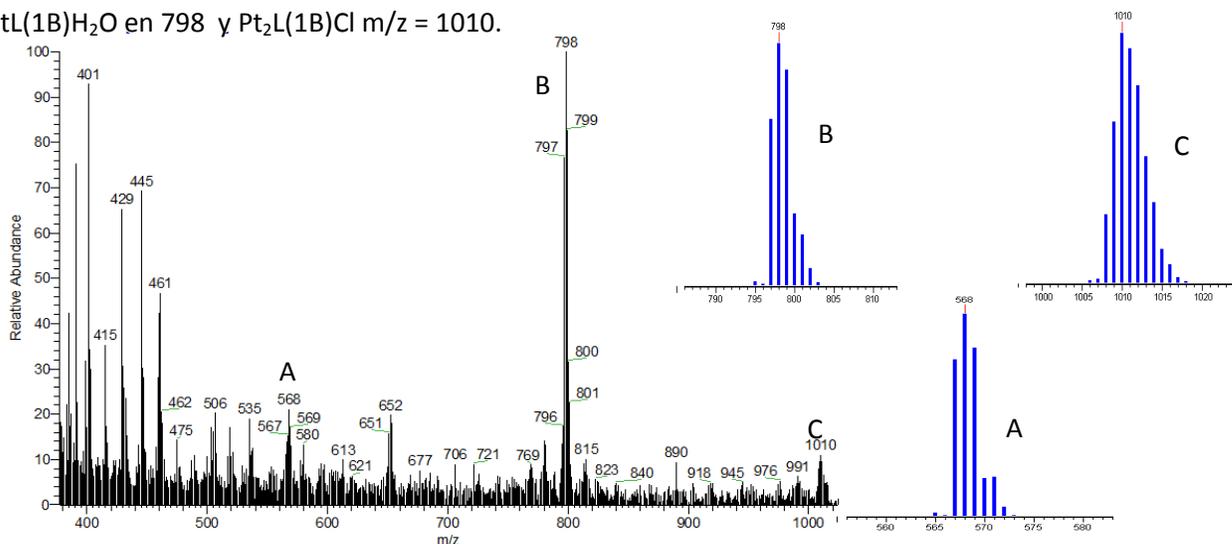


Figura 14. Espectro de $\text{Pt}_2\text{L(1B)}$ y simulación de los espectros de masas.

Con la finalidad de incrementar la distancia entre los átomos donadores de nitrógeno y fósforo, la condensación con el compuesto dicarbonílico también se llevó a cabo empleando la 3-difenilfosfin-1-propilamina.

De forma análoga a lo presentado anteriormente, dependiendo de la proporción empleada es posible generar dos ligantes: El ligante 2B, cuando la condensación se efectúa en proporciones 1:1, o el ligante 2A cuando la proporción amina:carbonilo es de 2:1.

En el caso del ligante 2A se intentó la preparación de compuestos de coordinación con los tres cationes divalentes del grupo 10, sin embargo sólo se pudieron aislar productos con los iones Ni^{2+} y Pd^{2+} cuyos análisis se presentan a continuación:

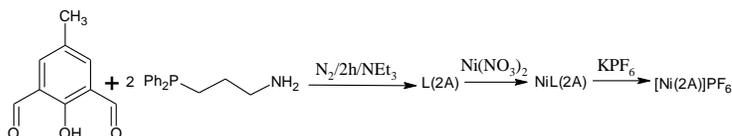


Figura 15. Síntesis de $[\text{NiL(2A)}]\text{PF}_6$

En el espectro de infrarrojo se observan las bandas de la base de Schiff (N=C) en 1667cm^{-1} y PPh_2 en 694cm^{-1} . En el espectro de masas (FAB^+) se observan los picos asociados a: $[\text{Ni}(\text{L}(2\text{A}))_2]\text{NO}_3$ en 895 y $[\text{Ni}_2(\text{L}(2\text{A}))_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ en 989 m/z.

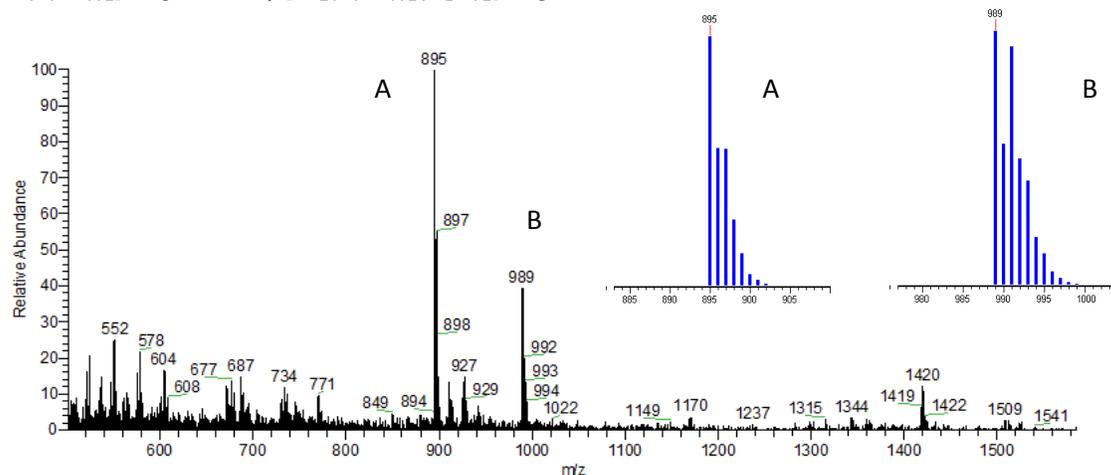


Figura 16. Espectro de masas y simulación de $\text{NiL}(2\text{A})$

Fue posible aislar un polvo de color pardo, el cual presenta los siguientes resultados de análisis elemental:

	$[\text{Ni}(\text{L}(2\text{A}))_2]$ $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ni}$	$[\text{Ni}_2(\text{L}(2\text{A}))_2](\text{NO}_3)_2$ $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ni}_2$	Experimental
% C	68.99	56.61	48.11
% H	5.54	4.55	4.31
% N	3.35	5.5	5.60

Con los resultados obtenidos se puede inferir que no es un compuesto único; dada la complejidad del sistema, es difícil obtener un buen método de cristalización para separar un solo compuesto.

Los compuestos derivados del ligante (2B) se sintetizaron en todos los casos por el método de síntesis directa:

El compuesto preparado con Pd^{2+} se sintetizó de la siguiente manera:

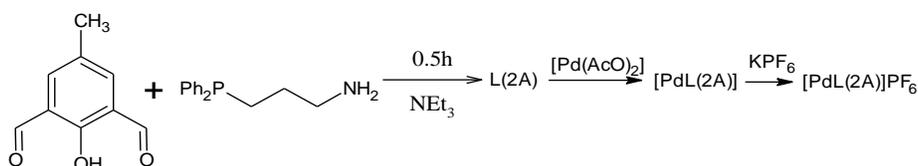


Figura 17. Síntesis de $[\text{PdL}(2\text{A})]$

En el espectro de infrarrojo del compuesto de Pd^{2+} se observan bandas asociadas al grupo (N=C) en 1667cm^{-1} , a la PPh_2 en 694cm^{-1} y al ión PF_6^- en 840cm^{-1} .

En el espectro de masas (FAB^+) Fig. 18, se observan los picos en $m/z = 591, 719, 735, 827$, estos pueden asignarse a las siguientes especies en $\text{Pd}(\text{PN})_2=592$ (PN= fosfinamina precursora), $\text{PdL}(2\text{B})=719$, $\text{PdL}(2\text{B})\text{O}=735$ (correspondiente a la oxidación de una de las fosfina) y $\text{Pd}_2\text{L}(2\text{B})=827$.

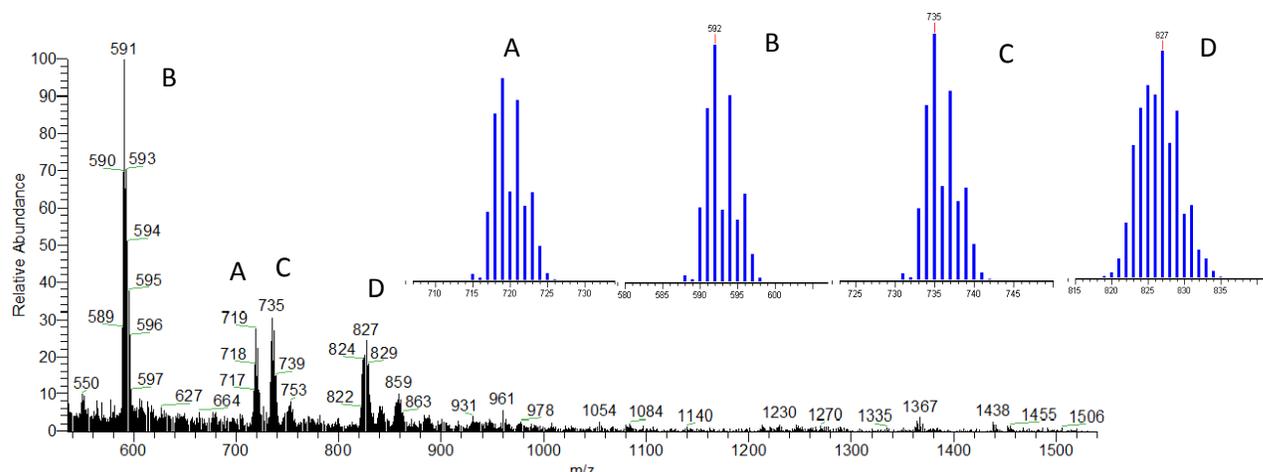


Figura 18. Espectro de masas y simulación de [PdL(2B)]

Al igual que en el caso anterior, debido a la amplitud y la poca definición de las señales observadas, el análisis de ^1H RMN no permite observar resultados útiles en la elucidación estructural.

El compuesto preparado con Ni^{2+} se sintetizó de la siguiente manera:

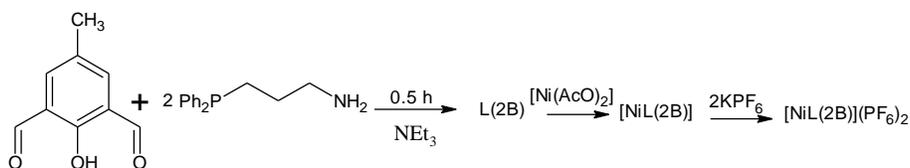


Figura 19. Esquema de síntesis de [NiL(2B)](PF₆)₂

Al efectuar la síntesis empleado una relación ligante:metal 1:1 se obtuvieron los siguientes resultados:

En el espectro de infrarrojo se observan las bandas asociadas a los grupos $\text{N}=\text{C}$ 1644 cm^{-1} y $\text{PPh}_2 = 694\text{ cm}^{-1}$.

En el espectro de masas (FAB^+) se aprecian los picos asociados a $\text{NiL}(2\text{B})$ en $m/z=671$, en 687 y 703 corresponden a los productos mono y dioxidados (asignado a la formación del grupo $\text{P}=\text{O}$) $\text{NiL}-\text{O}=687$, $\text{NiL}-(\text{O})_2=703$ y en 730 se observa el pico de $\text{Ni}_2\text{L}(2\text{B})+\text{H}$, el pico en 745 corresponde a la monooxidación del producto anterior. $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{L}_2(2\text{B})(\text{AcO})$ aparece en $m/z=1406$ como se observa en la figura 20.

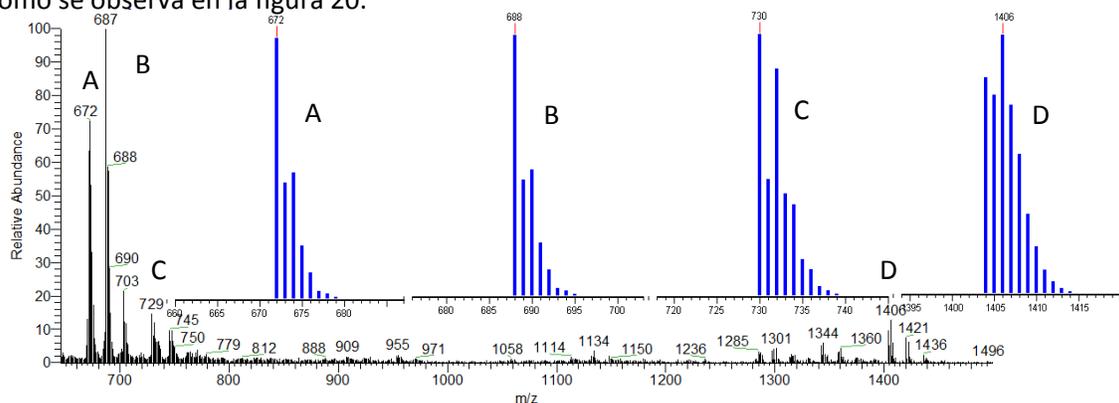


Figura 20. Espectro de masas y simulación de $\text{NiL}(2\text{B})$

El estudio de ^1H RMN no presenta resultados concluyentes debido a que las señales se encuentran muy anchas y poco definidas. Sin embargo fue posible obtener un cristal de calidad adecuada para la difracción de rayos X. Algunos datos cristalográficos selectos son presentados en el anexo 1. De los resultados obtenidos en este experimento se generó la siguiente estructura:

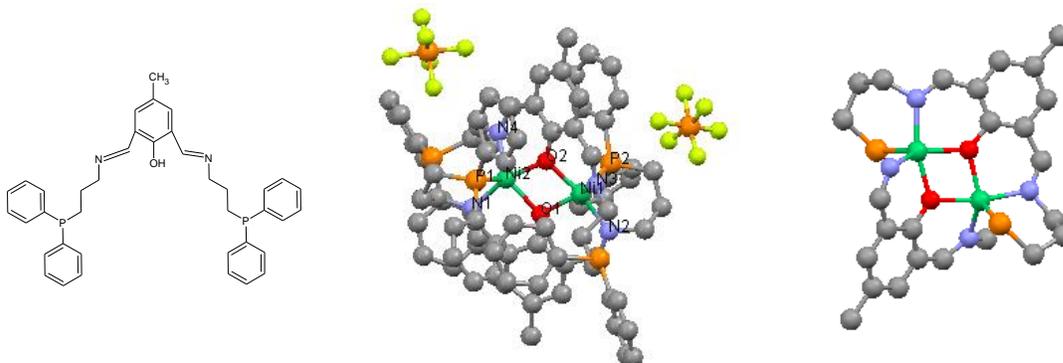


Figura 21. Representación del compuesto $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{L}_2(2\text{B})](\text{PF}_6)_2$ y acercamiento de los centros metálicos; los H han sido omitidos.

En esta estructura se observa que ambos centros metálicos son pentacoordinados; la geometría alrededor del átomo de Ni(1) es más cercana a la bipirámide trigonal, mientras que la del Ni(2) es más cercana a la pirámide de base cuadrada. Lo anterior se deduce a partir de la evaluación del descriptor τ ¹⁹ el cual adquiere un valor de 0.52 para Ni(1) (lo cual, a pesar de ser intermedio lo hace más cercano a bipirámide trigonal), mientras que este parámetro toma un valor de 0.41 en el caso de Ni(2) por lo que la geometría alrededor de este ion es más cercana a la pirámide de base cuadrada. Los ángulos tomados para el cálculo de este parámetro se presentan a continuación:

$$\alpha_1 = \text{N1} - \text{Ni1} - \text{N2} = 106.86^\circ \quad \text{y} \quad \beta_1 = \text{O1} - \text{Ni1} - \text{O2} = 75.49$$

$$\alpha_2 = \text{N3} - \text{Ni2} - \text{N4} = 101.28^\circ \quad \text{y} \quad \beta_2 = \text{O3} - \text{Ni2} - \text{O4} = 76.22$$

Donde $\tau = (\beta - \alpha)/60$. Al evaluar este parámetro se considera que si $\tau = 1$ la geometría es descrita por un arreglo de bipirámide de base triangular regular, mientras que si $\tau = 0$ entonces la geometría es una pirámide de base cuadrada. Los valores intermedios permiten evaluar la distorsión sobre estas dos geometrías ideales.

Al efectuar la síntesis empleando una proporción 2:1 de M:L de acuerdo al siguiente esquema se obtienen los siguientes resultados:

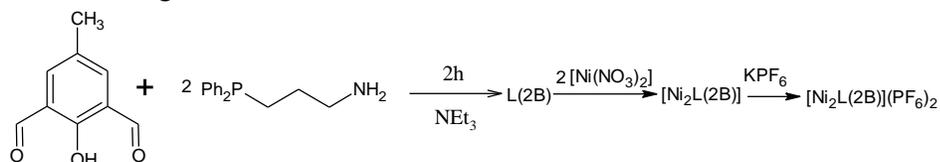


Figura 22. Esquema de síntesis de $[\text{Ni}_2\text{L}(2\text{B})](\text{PF}_6)_2$

El espectro de infrarrojo del compuesto [NiL(2B)] presenta las bandas asociadas al grupo (N=C) en 1630 cm^{-1} , también se observa la presencia del anión NO_3^- en 1384 cm^{-1} , y de PF_6^- en 839 cm^{-1} además de el grupo PPh_2 en 557 cm^{-1} .

En el espectro de masas (FAB⁺) (fig. 22) se observan los picos asociados a [NiL(2B)] en $m/z=671$, NiL(2B)O en 687 (donde una de las fosfinas se ha oxidado), Ni₂L(2B) en 729, Ni₂L(2B)-O en 745, y Ni₂(L2B)-(O)₂ en 761, en donde ambas fosfinas se han oxidado; también es posible asignar el pico en 807 a Ni₂L(2B)O NO₃, mientras que el pico en 853 puede asignarse a Ni₂L(2B)(NO₃)₂ y en 869 a Ni₂L(2B) o (NO₃)₂.

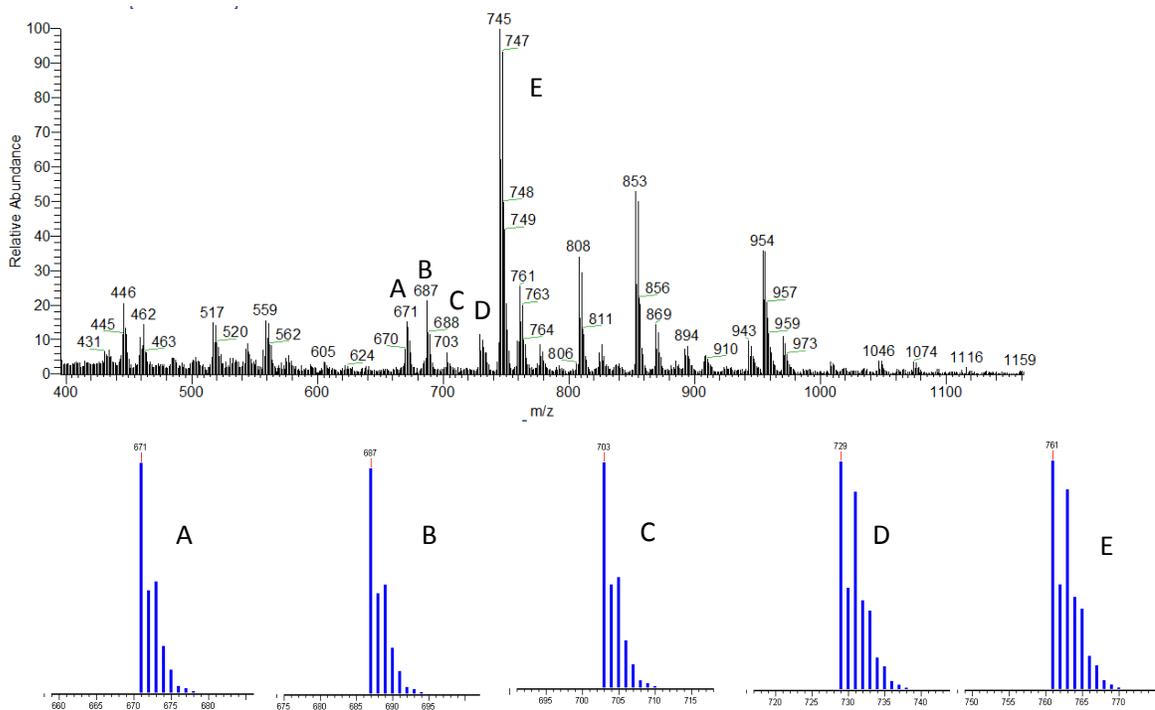


Figura 23. Espectro de masas y simulación de [Ni₂(L2B)]

El espectro de ¹H RMN de este producto tampoco es útil para la caracterización estructural pues presenta señales muy anchas y poco definidas lo cual indica que el compuesto no está purificado satisfactoriamente.

La coordinación del ligante 2B con el ión Ni²⁺ también se estudió empleando una relación estequiométrica M: L 2:1 como indica el esquema siguiente (fig. 23):

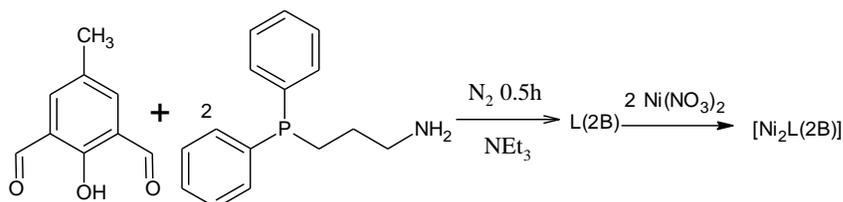


Figura 24. Síntesis del compuesto [Ni₂L(2B)](NO₃)₂

El producto obtenido en este caso es muy similar al anterior aunque éste se preparó utilizando atmósfera inerte (N₂) incrementando también el tiempo de reacción. El espectro de

infrarrojo del producto obtenido presenta las bandas asociadas a: R-N=C en 1630 cm^{-1} y PPh_2 696 cm^{-1} .

El espectro de masas es muy similar al observado anteriormente, en el cual es posible observar tanto fragmentos monometálicos: NiL(2B) en $m/z=671$ y NiL(2B)-O en 687 , como bimetálicos: $\text{Ni}_2\text{L(2B)}$ en 729 , $\text{Ni}_2\text{L(2B)-O}$ en 745 , $\text{Ni}_2\text{L(2B)-O}_2$ en 761 y $\text{Ni}_2\text{L(2B)(NO}_3)_2$ en 853 .

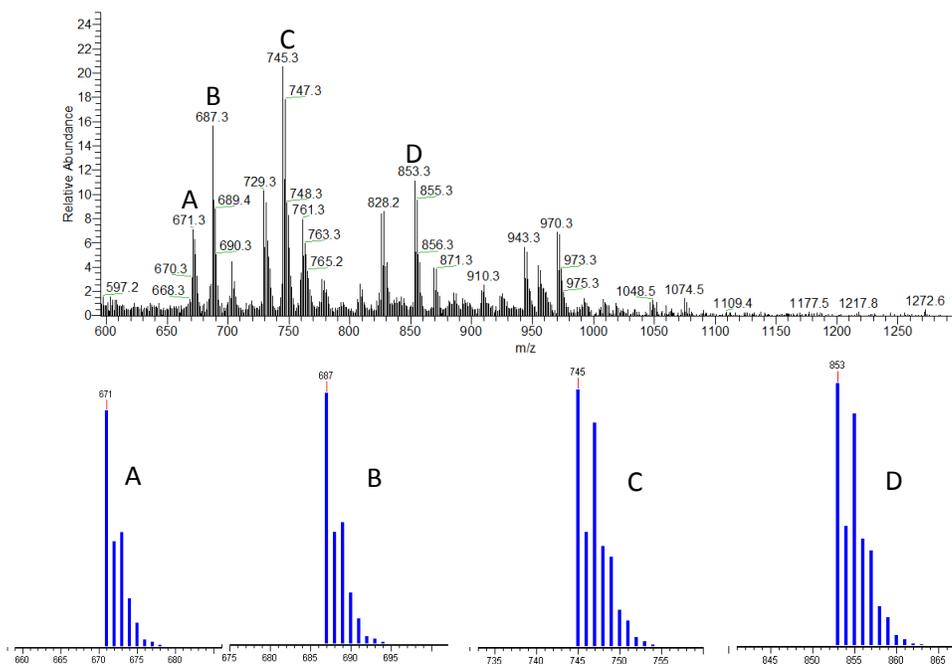


Figura 25. Espectro de masas y simulación de $[\text{Ni}_2\text{L(2B)}]$ bajo atmósfera inerte
Empleando la misma metodología se intentó preparar el derivado de Pt^{2+} de la siguiente manera:

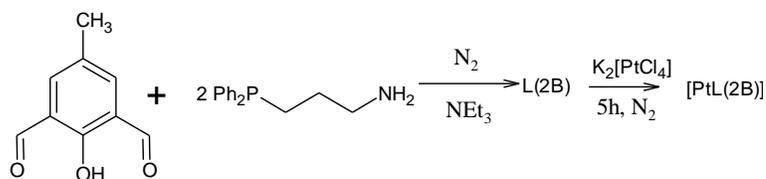


Figura 26. Esquema de reacción de PtL(2B)

En el espectro de infrarrojo se observan las bandas esperadas asociadas al grupo R-N=C en 1610 cm^{-1} y al grupo PPh_2 en 694 cm^{-1} . Sin embargo, el espectro de masas muestra una multitud de picos de entre las cuales sólo pudieron ser asignados los correspondientes a PtL(2B) en $m/z=808$, en 1035 se observa $\text{Pt}_2\text{L(2B)-(O)}_2$, en 1773 se observa el pico de $\text{PtL(2B)}_2(\text{OH})\text{Cl}$; $\text{Pt}_2\text{L(2B)}_2\text{Cl}$ en 1652 y la de $\text{Pt}_2\text{L(2B)}_2$ en 1616 .

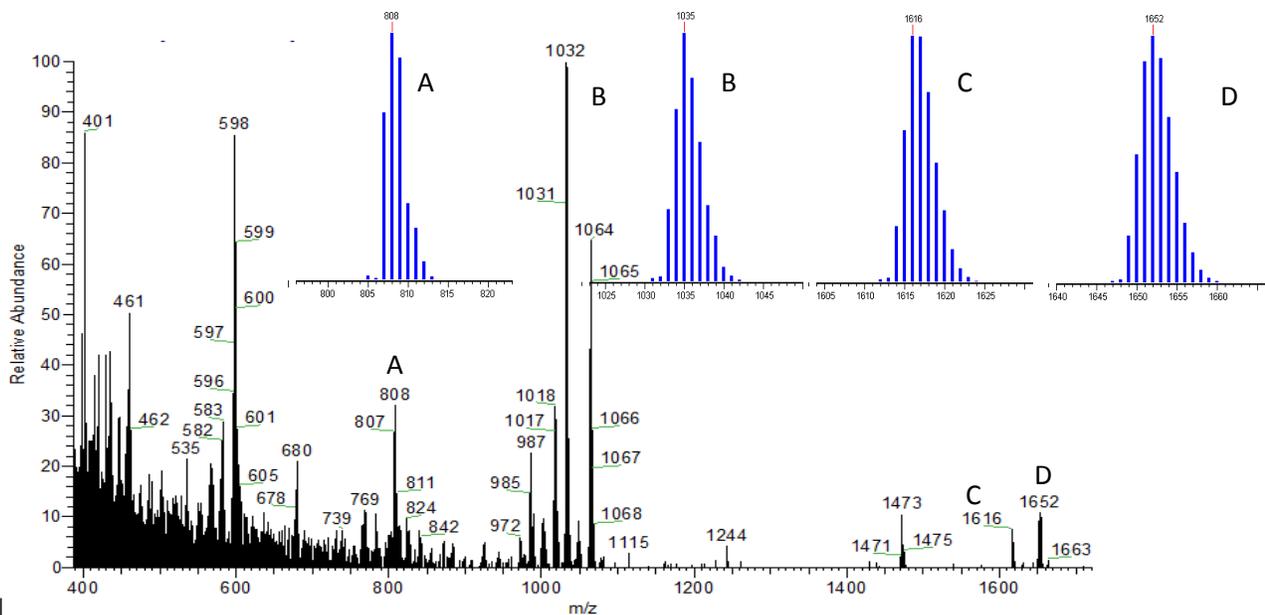


Figura 27. Espectro de masas y simulación de [PtL(2B)]

El análisis elemental muestra los resultados siguientes:

	[PtL(2B)]Cl C ₃₉ H ₃₉ N ₂ OP ₂ ClPt	[PtHL(2B)]Cl ₂ C ₃₉ H ₄₀ N ₂ OP ₂ Cl ₂ Pt	[Pt ₂ L(2B)]Cl ₃ C ₃₉ H ₃₉ N ₂ OP ₂ P ₂ Cl ₃	% experimental
% C	57.91	53.18	42.19	52.31
% H	4.86	4.57	3.54	4.99
% N	3.46	3.18	2.52	2.56

Al igual que en los casos anteriores el espectro de ¹H RMN es de poca utilidad debida a la presencia de señales poco definidas, esto debido a la falta de pureza de la muestra.

También se intentó la preparación de compuestos de platino efectuando la reacción de síntesis en proporciones L:M - 1:2 como se muestra en la figura 27:

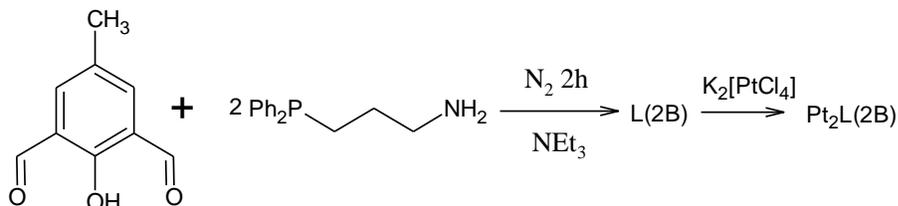


Figura 28. Esquema de síntesis de [Pt₂L(2B)]

El espectro de masas (FAB⁺) (fig.28) muestra fragmentos asociables a PtL(2B) en m/z=808, PtL(2B)O en 824, PtL(2B)O₂ en 840 y Pt₂L(2B)O en 1019.

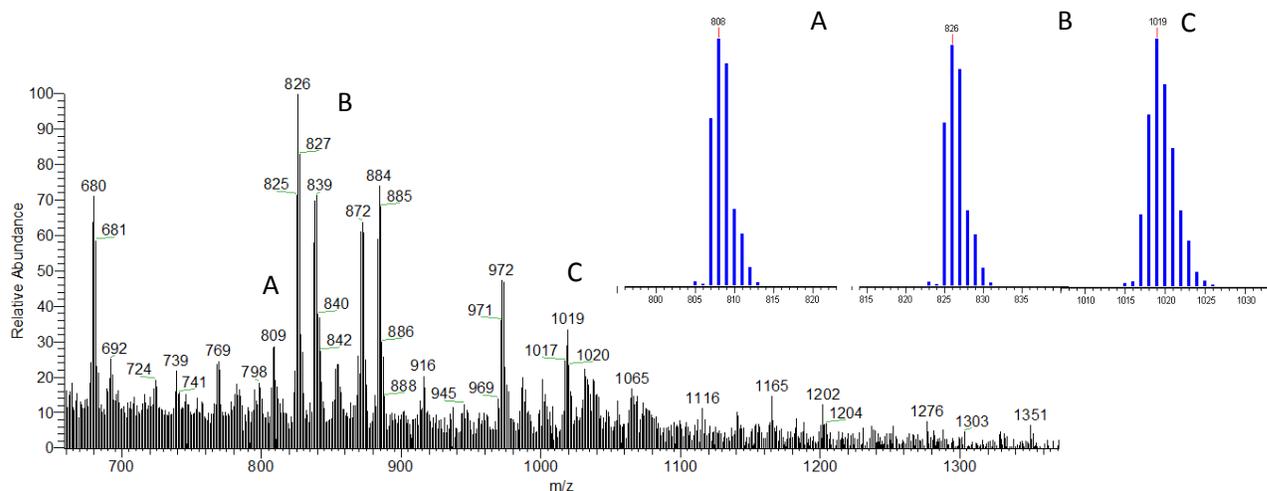


Figura 29. Espectro de masas y simulación de $[Pt_2L(2B)]$

Empleando la relación estequiométrica de 2:1 de M:L para el compuesto de $[PdL(2B)]$ de acuerdo la siguiente propuesta se obtienen los resultados descritos:

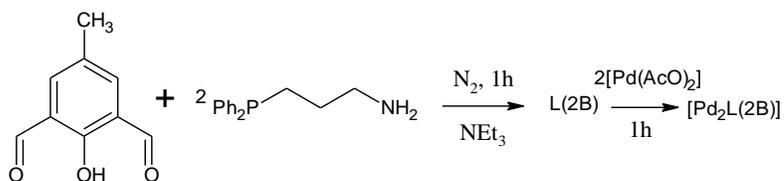


Figura 30. Esquema de síntesis de $[Pd_2L(2B)]$

En los análisis de espectroscopía de infrarrojo se asignan las bandas asociadas al $R-N=C$ en 1620 y PPh_2 en 692cm^{-1} .

En el espectro de masas se observan picos que es posible asignar a $PdL(2B)$ en $m/z=719$, a $[Pd_2L(2B)]$ en 827 , en 843 $Pd_2L(2B)O$, en 859 se observa $Pd_2L(2B)O_2$, en 886 corresponde el pico a $Pd_2L(2B)AcO$, en 902 se asigna a $Pd_2L(2B)OAcO$, y en 918 el de $Pd_2L(2B)O_2AcO$.

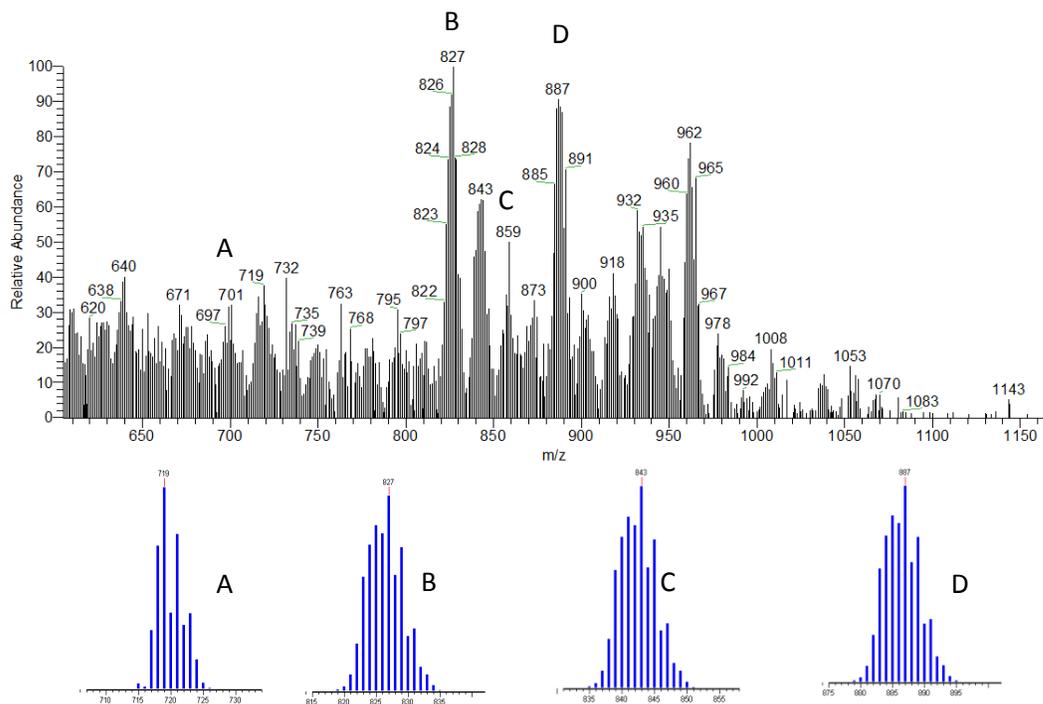


Figura 31. Espectro de masas y simulación para el compuesto $[Pd_2L(2B)]$

El estudio de 1H RMN no presenta evidencias que permitan hacer inferencias estructurales del compuesto debido a que el espectro presenta señales anchas y poco definidas.

Conclusiones:

- Purificación

Debido a la flexibilidad del ligante, éste presenta diversas posibilidades de coordinación por lo que durante la síntesis se genera una amplia gama de productos de diversas estequiometrías. Esto dificulta considerablemente la separación de estos productos y su consecuente caracterización.

Debido a que las bases de Schiff se hidrolizan con facilidad, especialmente cuando se intenta purificarlas empleando cromatografía (ya sea sobre sílice o alúmina), la opción más comúnmente utilizada en la purificación de este tipo de sustancias es la cristalización, sin embargo, este método no produjo resultados satisfactorios, por lo que valdría la pena considerar la posibilidad de usar técnicas cromatográficas empleando una fase estacionaria más inerte.

- Complejidad de un compuesto único:

Debido a que cada una de las cavidades que el ligante ofrece para alojar a un ión metálico presenta tres sitios de coordinación, si se emplean en la síntesis proporciones M:L 1:1, éstas favorecen la polimerización ya que a fin de completar su esfera de coordinación es muy probable que los iones metálicos utilicen los átomos donadores de una molécula vecina.

Por esta razón se estudiaron tanto diferentes proporciones M:L así como diferentes condiciones de reacción con el objeto de favorecer la formación de un producto si no único, sí mayoritario, lo cual facilitaría el aislarlo, purificarlo y caracterizarlo. Sin embargo pese a los muchos intentos realizados con los diferentes iones metálicos estudiados, esto no ocurrió.

Es por esto que a fin de obtener productos que sean más fácilmente aislables, es necesario emplear diferentes rutas de síntesis que lo favorezcan pues claramente las empleadas en el presente trabajo no produjeron los resultados deseados. Quizá la adición de ligantes monodentados, como amoniaco o un exceso de iones cloruro a la mezcla de reacción permitan evitar la formación de productos poliméricos.

- Es importante mencionar que la caracterización de estos compuestos puede hacerse empleando otras técnicas espectroscópicas, sin embargo es necesario que la mezcla de reacción no genere una amplia variedad de productos pues en ese caso, técnicas como la RMN, tanto como ^1H como de ^{13}C o de ^{31}P , no permiten obtener resultados concluyentes.

- Con el conjunto de análisis realizado a cada uno de los productos obtenidos y recristalizados, se sugiere la presencia de diversos productos, esto con base en los análisis elementales los cuales presentan una gran discrepancia entre los calculados y los experimentales; los análisis de espectrometría de masas por FAB^+ presentan señales para diferentes compuestos asociados con esos pesos moleculares, los cuales en algunos casos pueden ser fracciones de uno mayor o bien otros compuestos; los espectros de ^1H RMN presentan señales anchas, lo cual puede ser evidencia tanto de la presencia de diferentes compuestos presentes en la solución, el efecto de que el Ni^{2+} se está coordinando y descoordinando (lábil) del ligante o bien que de las mismas impurezas el Ni^{2+} al estar en un entorno octaédrico es un compuesto paramagnético el cual ensancha las señales

esperadas, complicando el análisis del espectro mientras que el Ni²⁺ con un entorno cuadrado si es susceptible a este tipo de análisis.

Anexo 1: Datos cristalográficos selectos de los compuestos XXX

	Ni ₂ H ₂ L ₂ (2B)(AcO)	Pd ₂ L(1B) ₂
Fórmula Empírica	C78 H78 F12 N4 Ni2 O2 P6	C148 H140 F21 N8 O4 P12 Pd4
Peso fórmula	1634.68	3149.8
Temperatura	293(2) K	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unitaria	a = 24.656(7) Å α= 90°.	a = 28.076(5) Å α= 90°.
	b = 13.245(3) Å β= 103.958(13)°.	b = 21.941(4) Å β= 90.087(13)°.
	c = 24.803(6) Å γ= 90°.	c = 27.006(6) Å γ= 90°.
Volumen	7861(3) Å ³	16636(5) Å ³
Z	4	4
Densidad (calculada)	1.381 Mg/m ³	1.258 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.677 mm ⁻¹	0.611 mm ⁻¹
F(000)	3376	6116
Tamaño del cristal	0.6 × 0.19 × 0.05 mm ³	
Intervalo theta para colección de datos:	1.05 a 26.63°.	0.73 a 26.00°.
Intervalo de índices	-31<=h<=31, -16<=k<=16, -31<=l<=31	-34<=h<=24, -27<=k<=27, -33<=l<=33
Reflexiones colectadas	92635	111591
Reflexiones independientes	15713 [R(int) = 0.3754]	32693 [R(int) = 0.2347]
Completitud a theta= 26.63°	95.10%	100.00%
Corrección por absorción	Ninguna	Ninguna
Método de refinación	Matriz completa a mínimos cuadrados en F2	Matriz completa para mínimos cuadrados en F2
Datos / restricciones / parámetros	15713 / 0 / 821	32693 / 1524 / 1435
Bondad de ajuste a F2	0.731	0.69
Índices Finales R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0784, wR2 = 0.1683	R1 = 0.0874, wR2 = 0.2202
R índices (todos los datos)	R1 = 0.2727, wR2 = 0.2261	R1 = 0.2993, wR2 = 0.2826
Coefficiente de extinción	0.0053(3)	0.00086(5)
Mayor diff. entre máximo y mínimo	0.553 y -0.417 e.Å ⁻³	1.662 y -0.767 e.Å ⁻³

Anexo 2 Condiciones de reacción de algunos compuestos obtenidos

L2A	C2													
Identificación	Rel. L:M	M	Anión	Temp \pm	Tiempo	Atm.	Disolvente	Color	Recristalización	I.R.	Masas	RMN	A. E.	Conclusión
Mc 40	1 a 1	Ni(NO ₃) ₂	PF ₆	60 °C	2h	Aire	MeOH	Ámbar	MeOH - Éter (Difusión)	+	+	+	+	Rayos X
Mc 51	1 a 1	Pd(AcO) ₂	PF ₆	70 °C	8h	N ₂	MeOH	Anaranjado	MeOH - Éter (Difusión)	+	+	-	-	Rayos X
Mc 85	1 a 1	Ni(NO ₃) ₂	PF ₆	80°C	2h	N ₂	MeOH	Ámbar	MeOH - Éter (Difusión)	+	+	-	+	A. E. discrepante
Mc 86	2 a 1	Ni(NO ₃) ₂	PF ₆	80°C	1h	N ₂	MeOH	Ámbar	MeOH - Éter (Difusión)	+	+	-	-	
Mc 88 a	1 a 2	Ni(NO ₃) ₂	PF ₆	80°C	45 min.	N ₂	MeOH	Ámbar	MeOH - Éter (Difusión)	+	+	-	-	
Mc 88 b	1 a 2	Ni(NO ₃) ₂	PF ₆	80°C	45 min.	N ₂	MeOH	Ámbar	MeOH - Éter (2 veces Difusión)	+	+	-	-	
Mc 88 c	2 a 2	Ni(NO ₃) ₂	PF ₆	80°C	45 min.	N ₂	MeOH	Ámbar	MeOH - Éter (3 veces Difusión)	+	+	-	+	A. E. discrepante
Mc 89	1 a 1	Pd(AcO) ₂	PF ₆	80°C	8 h	N ₂	MeOH	Naranja	MeOH - Éter (extraído en rotavapor)	+	+	-	+	A. E. discrepante
Mc 90	1 a 1	K ₂ [PtCl ₄]		60 °C	4h	N ₂	MeOH-H ₂ O	Amarilla con pp gris	Redisuelto en CCl ₄ - Éter (Difusión)	+	+	-	-	Prod. Viscoso
Mc 91	1 a 1	K ₂ [PtCl ₄]		60 °C	8h	N ₂	THF	Anaranjado	Redisuelto en CCl ₄ - Éter (Difusión)	-	-	-	-	Prod. Viscoso
Mc 92	1 a 1	K ₂ [PtCl ₄]	PF ₆	60 °C	6h	N ₂	THF	Anaranjado	THF - Éter (Difusión)	-	-	-	-	Prod. Viscoso
Mc 93	1 a 1	K ₂ [PtCl ₄]	PF ₆	60 °C	6h	N ₂	MeOH	Amarilla con pp gris	Lavado con THF	-	-	-	-	Prod. Viscoso
Mc 94a	1 a 2	K ₂ [PtCl ₄]		60 °C	4h	N ₂	MeOH-H ₂ O	Amarilla con pp gris	Extraído en rotavapor y redisuelto en MeOH	+	+	-	+	A. E. discrepante

Mc 94b	1 a 2	K ₂ [PtCl ₄]		60 °C	4h	N ₂	MeOH-H ₂ O	Amarilla con pp gris	extraído a sequedad el anterior y redissuelto en THF	+	+	-	-	
Mc 95	Otro	Ligante												
L2B	C3													
Mc 96	1 a 1	Pd(AcO) ₂		60 °C	4h	N ₂	MeOH	Anaranjado	MeOH-Éter (Difusión)	+	+	+	-	RMN Discrepante
Mc 97	1 a 2	Pd(AcO) ₂		60 °C	4h	N ₂	MeOH	Anaranjado	MeOH-Éter (Difusión)	+	+	+	-	RMN Discrepante
Mc 98	2 a 1	K ₂ [PtCl ₄]		60 °C	6h	N ₂	MeOH-H ₂ O	Amarillo con pp inmediato	MeOH-Éter (Difusión)	+	+	+	+	A. E., y R.M.N Discrepante
Mc 99	1 a 1	K ₂ [PtCl ₄]		60 °C	6h	N ₂	MeOH-H ₂ O	Amarillo con pp inmediato	MeOH-Éter (Difusión)	+	+	+	+	A.E. cercano pero R.M.N. discrepante
Mc 100 a	1 a 2	K ₂ [PtCl ₄]		70 °C	8h	N ₂	MeOH-H ₂ O	Amarillo con pp inmediato	MeOH-Éter (Difusión)	+	+	+	-	RMN Discrepante
Mc 100 b	1 a 2	K ₂ [PtCl ₄]		70 °C	8h	N ₂	MeOH-H ₂ O	Amarillo con pp inmediato	THF - Éter (Difusión)	+	+	+	-	RMN Discrepante
Mc 101	1 a 1	Ni(NO ₃) ₂	PF ₆	70 °C	4H	aire	MeOH	Ámbar	MeOH-Éter (Difusión)	+	+	-	+	A.E. discrepante
Mc 102	1 a 1	Ni(NO ₃) ₂	PF ₆	70 °C	4H	N ₂	MeOH	Ámbar	MeOH-Éter (Difusión)	+	+	-	-	
Mc 103	1 a 2	Ni(NO ₃) ₂	PF ₆	70 °C	4H	N ₂	MeOH	Ámbar	MeOH-Éter (Difusión)	+	+	-	-	
Mc 104a	1 a 1	Ni(NO ₃) ₂	PF ₆	60 °C	6H	Aire	MeOH	Ámbar	MeOH-Éter (Difusión)	+	+	-	-	

Mc 104b	1 a 1	Ni(NO ₃) ₂	PF ₆	60 °C	6H	aire	MeOH	Ámbar	MeOH-Éter (Difusión)	+	+	-	-	
Mc 104c	1 a 1	Ni(NO ₃) ₂	PF ₆	60 °C	6H	aire	MeOH	Ámbar	MeOH-Éter (Difusión)	+	+	-	-	
Mc 105	1 a 1	Ni(NO ₃) ₂	PF ₆	60 °C	6H	aire	MeOH	Ámbar	MeOH-Éter (Difusión)	+	+	-	-	
Mc 106	1 a 1	Ni(NO ₃) ₂	PF ₆	60 °C	6H	aire	MeOH	Ámbar	MeOH-Éter (Difusión)	+	+	-	-	
Mc 107														
Mc 108	1 a 1	Pd(AcO) ₂	PF ₆	60 °C	6H	N ₂	MeOH	Anaranjado	MeOH-Éter (Difusión)	+	+	-	-	

Bibliografía:

1. Robson R., *Aust. J. Chem.*, 23 (1970), 2217.
2. Robson R., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1970) 125.
3. Solomon, E. I., Sundaram, M. y Machonkin, T. E. *Chem. Rev.*, 96 (1996) 2563.
4. Magnus K., Ton-That, H., Carpenter, J. E. *Chem. Rev.*, 94 (1994) 725.
5. Stenamp R. E. *Chem. Rev.*, 64 (1994) 715.
6. Wallar B. J., Lipscomb J. D. *Chem. Rev.*, 96 (1996) 2625.
7. Suzuki M., Furutachi H., Okawa H. *Coord. Chem. Rev.*, 200-202 (2000) 105.
8. Vigato P., Tamburini S. *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 1717.
9. Chattaraj, Parr R., Pratim K. *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 1854.
10. Pearson G. R. *Acc. Chem. Res.*, 26 (1993) 250.
11. Brooker, S. *Coord Chem. Rev.*, 222 (2001) 33.
12. Siedle G., Lassahn P. G., Lozan V., Janiakb C., Kersting B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2007), 52.
13. Korupoju S.R., Lai R., Liu Y, Peng S., Liu S., *Inorg. Chim. Acta*, 358 (2005) 3003.
14. Vigato P., Tamburini S., Bertolo S., *Coord. Chem. Rev.*, 251 (2007) 1311.
15. del Río I., Ruiz N., Claver C., van der Veen L., van Leeuwen, P. *J. Molec. Cat. A: Chemical*, 161 (2000) 39.
16. Bharathi K., Rahiman A., Rajesh K., Sreedaran S., Aravindan S., Velmurugan D., Narayanan V. *Polyhedron*, 25 (2006) 2859.
17. Koikawa M., Ohba M., Tokii T. *Polyhedron*, 24 (2005) 2257.
18. Gagué A. *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4073.
- 19a. Bianco V. D, Doronzo S. *Inorganic Synthesis*, 16 (1976) 161.
- 19b . Habtermariam A., Watchman B., Potter B., Palmer R., Parsons S., Parkin A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 1306.
20. Addison A., Nageswara R., Reedijk J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349.
21. Cabra M. *Tesis de Licenciatura*, "Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} con el ligante derivado de 2,6-diformil-4-metilfenol y 2-(difenilfosfino)etilamina", (2006) 72 y 76.