

Universidad Nacional de Ingeniería
Facultad de Ciencias
Escuela Profesional de Química



TESIS PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN QUIMICA

**SINTESIS Y ESTUDIO DE LIGANDOS DEL TIPO BASES DE SCHIFF
TETRADENTADOS ASIMETRICOS DERIVADOS DE TRIAMINAS Y SUS
CORRESPONDIENTES COMPLEJOS DE Ni(II) Y Cu(II)**

PRESENTADO POR

GIOVANNA MEJIA IZARRA

LIMA – PERU

1998

RESUMEN

La condensación de un grupo amina primaria de la apropiada triamina: Bis(2-aminoetil)-amina (DET) (conocida como dietilentriamina) y Bis(3-aminopropil)-amina (DPT), con la apropiada cetona : 2-hidroxiacetofenona (acf) en relación 1:1, ha originado dos ligandos bases de Schiff tetradentados asimétricos llamados $H_2acfDET$ y $H_2acfDPT$ con átomos dadores de nitrógeno y oxígeno que generan una esfera de coordinación del tipo N_3O , con un grupo amina terminal dispuesto para reacciones subsecuentes. Estos ligandos permiten obtener los correspondientes complejos cuadrados planos de níquel(II) y cobre(II) preparados como sales del anión perclorato ClO_4^- , de fórmula general $[MHacfDET]ClO_4$ y $[MaHacfDPT]ClO_4$. Estos complejos han sido caracterizados por análisis elemental, espectroscopías i.r, UV-Vis, RMN 1H (níquel), mediciones de momentos magnéticos, así como algunas propiedades físicas.

INDICE

INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	2
I. INTRODUCCION TEORICA	
1. Complejos metálicos	4
2. Estudio de los metales	5
3. Estudios de los ligandos	10
4. Métodos de síntesis de complejos metálicos con ligandos base de Schiff	29
5. Complejos metálicos con triaminas	33
6. Nomenclatura para las bases de Schiff preparadas	35
II. DESARROLLO ESPERIMENTAL	
1. Síntesis de los ligandos tipo $H_2acfDET$ y $H_2acfDPT$	37
2. Síntesis de los complejos tipo $[M(HacfDET)]$ y $[M(HacfDPT)]$	43
3. Caracterización de los ligandos sintetizados	49
4. Caracterización de los complejos sintetizados	
III. RESULTADOS Y DISCUSION	
1. Síntesis y caracterización de los ligandos	
1.1. Síntesis de los ligandos	59
1.2. Características físicas y solubilidad	
A. Punto de fusión	60
B. Solubilidad	60
1.3. Caracterización estructural	
C. Análisis químico	61
D. Espectroscopia IR	61
E. Espectroscopia de RMN 1H	64

2. Síntesis y caracterización de los Complejos de Ni(II) y Cu(II)	
2.1. Síntesis de los complejos	76
2.2. Complejos derivados del ligando H ₂ acfDET	
2.2.1 Características físicas y solubilidad	
A. Aspecto y color	77
B. Estabilidad frente a la luz y el aire	77
C. Solubilidad	77
D. Punto de fusión	79
E. Conductividad	79
2.2.2. Caracterización estructural	
F. Análisis químico	80
G. Medidas de momentos magnéticos	80
H. Espectroscopia UV-Vis	81
I. Espectroscopia IR	88
J. Espectroscopia de RMN ¹ H	91
2.3. Complejos derivados del ligando H ₂ acfDPT	
2.3.1. Características físicas y solubilidad	
A. Aspecto y color	95
B. Estabilidad frente a la luz y el aire	95
C. Solubilidad	95
D. Punto de fusión	97
E. Conductividad	97
2.3.2. Caracterización estructural	
F. Análisis químico	98
G. Medidas de momentos magnéticos	98
H. Espectroscopia UV-Vis	99
I. Espectroscopia IR	104
J. Espectroscopia de RMN ¹ H	108
 IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	 112

V. ANEXOS	
ANEXO No 1. Relación de disolventes y reactivos utilizados en las síntesis	115
ANEXO No 2. Diagramas de orbital molecular de los complejos de Ni y Cu	116
ANEXO No 3. Fotos	118
ANEXO No 4. Cromatogramas de análisis elemental	120
ANEXO No 5. Espectros	127
VI. BIBLIOGRAFIA	156

INTRODUCCION

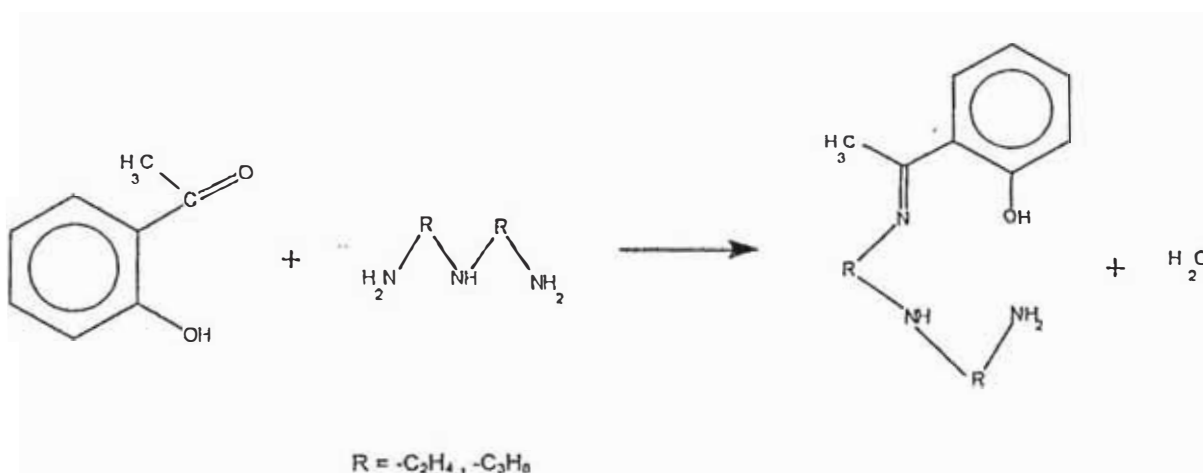
Ha existido interés en el diseño, síntesis y estudio de ligandos Bases de Schiff asimétricos, en base al conocimiento de que en muchas metaloproteínas, los iones metálicos se encuentran en sitios de baja simetría. Existe un número limitado de publicaciones referidas al desarrollo de rutas de síntesis de este tipo de ligandos. Los primeros compuestos de este tipo fueron productos de monocondensación de α,ω -diaminas y compuestos carbonil, donde un grupo amina primaria forma un enlace imina o enamina y la otra no participa encontrándose dispuesta para reacciones subsecuentes, se ha mostrado que tienen un buen potencial como precursores para generación de ligandos asimétricos flexibles, capaces de enlazarse con iones metálicos de transición, originando complejos que pueden exhibir coordinación 4,5 ó 6 dependiendo de la naturaleza del nitrógeno y sustituyentes en el grupo carbonil. Poco es conocido acerca de productos de monocondensación análogos derivados de triaminas lineares. La bibliografía reporta complejos de este tipo, obtenidos por diferentes vías a la utilizada en este trabajo, tales como hidrólisis parcial de productos simétricos de dicondensación en la presencia de iones níquel (II) o cobre (II) en medio ácido o básico²⁸ y por la condensación directa de un compuesto carbonílico con la apropiada triamina con el ion metálico presente en la mezcla de reacción⁴⁹

La escasez de síntesis y caracterización estructural de complejos metálicos con productos de monocondensación derivadas de triaminas alifáticas lineares, y su interesante química y propiedades físicas, impulsaron esta investigación para fomentar compuestos de este tipo. En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de 2 complejos de cobre(II) y otros 2 de níquel(II) de la forma $[M(\text{HAcfDET})]\text{ClO}_4$ y $[M(\text{HAcfDPT})]\text{ClO}_4$.

OBJETIVOS

El presente trabajo de investigación tiene como objetivos:

1.- Síntesis y caracterización de nuevos ligandos **Bases de Schiff** asimétricos tetradentados con átomos dadores de nitrógeno y oxígeno, derivados de triaminas condensadas con 2-hidroxiacetofenona tal como se representa a continuación,



2.- Síntesis y caracterización de complejos metálicos de Cu^{II} y Ni^{II} de los ligandos anteriores.

a) En estado sólido : p.f., análisis elemental, estudio vibracional y magnético.

b) En disolución : RMN de 1H , espectroscopia UV-Vis, medidas de conductividad y solubilidades.

3.- Estudio de la influencia de la longitud de la cadena alquílica en la síntesis y estabilidad de los ligandos y complejos.

I

INTRODUCCION

TEORICA

1. COMPLEJOS METÁLICOS

1.1. Introducción

Los estudios en la química de coordinación, la bioinorgánica, y organometálica, genera enormes expectativas para la resolución de muchos de los problemas que se plantean nuestra en los campos de la salud, agricultura, contaminación, nuevos materiales, medicina, catálisis, metalurgia, energía, etc.

La química de los complejos metálicos formados por los ácidos de Lewis que son los metales de transición enlazados a bases de Lewis que son los ligandos, iones o moléculas inorgánicas y orgánicas son todo el estudio de la química de coordinación.

Los metales de transición que forman compuestos inorgánicos con actividad biológica son objeto de estudio para la mejor comprensión de los procesos que tienen lugar en los seres vivos y es lo que actualmente constituye la Química Bioinorgánica^{1,2}.

Dentro de los metales de transición son de especial interés los elementos de la primera serie por ser los más abundantes en la naturaleza y en los seres vivos. Su utilidad esta relacionada a la concentración que los metales de transición presentan en los seres vivos y la que presentan en la biosfera. Debido a que los procesos químicos que condicionan la vida de los seres vivos no dependen mayormente de metales de escasa presencia en la naturaleza o que se encuentren formando compuestos muy insolubles y por tanto inaccesibles a los mecanismos de reacción en los seres vivos.

Así es como, en los procesos vitales, participan los metales más abundantes, a pesar de que muchas veces no son los más efectivos para los objetivos que deben cumplir; no será, por lo tanto, extraño encontrarlos en los procesos fisiológicos. En estos procesos a menudo el mecanismo de acción esta relacionado a las metaloenzimas, en las que el elemento metálico por lo general de la primera serie de transición, juega el papel de centro activo específico.

Se hará, a vista de lo mencionado, una presentación, lo más breve posible, de la química de los metales^{3,4} que van a ser objeto de investigación en este trabajo.

2. ESTUDIO DE LOS METALES

De los elementos de la primera serie de transición centraremos nuestro estudio en el Cobre y en el Níquel, por ser los metales formadores de los complejos que serán objeto de estudio en este trabajo.

En la tabla 1 se puede observar algunas de las propiedades físicas y químicas más características de estos metales.

Tabla 1.- Algunas propiedades de interés de los metales objeto de este estudio.

Propiedad	Cu	Ni
Número atómico	29	28
Peso atómico	63,55	58,69
Configuración electrónica	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Electronegatividad	1,9	1,8
Radio iónico efectivo ^a (pm)	73	69
	54	
		48
Energía de ionización ^b (kJ.mol ⁻¹)	745,3	736,5
	1957,3	1752
	3577,6	3489
P.F.(°C)	1083	1455
P.E.(°C)	2570	2920
E ⁰ _(M^{+/2+}/M) (V)	0,34	-0,25
Resistividad eléctrica a 20°C (μohm.cm)	1,673	6,84

^a Coordinación octaédrica.

^b Valores referidos a la situación de bajo spin

2.1. Cobre

2.1.1. Propiedades físicas y químicas.- El cobre es un metal de color rojo, resistente al ataque químico, dúctil, y excelente conductor del calor y de la electricidad. Sus propiedades están directamente relacionadas con su configuración electrónica externa, $3d^{10} 4s^1$. En la tabla 1 se puede observar algunas de las propiedades de mayor interés.

Cu^I y Cu^{II} son los dos estados de oxidación más estables. La mayor estabilidad de los orbitales d unido a la dificultad de su uso por ubicarse al final de las serie de transición motiva la reducción del rango de estados de oxidación posibles para el cobre, tabla 2.

2.1.2. Cobre en los sistemas biológicos.- El cobre ocupa el tercer lugar en abundancia entre los elementos metálicos en el cuerpo humano después del hierro y el cinc.

El cobre en los compuestos biológicos⁵ se encuentra como centro activo de muchas metaloenzimas útiles para procesos redox como en el caso de las oxidasas, por ejemplo: oxidasa de citocromo, laccasa, oxidasa de ascarbato, y ceruplasmina que promueven la conversión de O_2 a H_2O de tal modo que ambos átomos del O_2 se reducen a H_2O , otros en oxigenación y como proteínas transportadoras de oxígeno tal es el caso de la hemocianina que se encuentra presente en la sangre de ciertos animales. Solamente los estados de oxidación Cu^{+1} y Cu^{2+} tienen significado biológico. El cobre en las metaloproteínas y en las metaloenzimas está retenido por ligandos con átomos dadores como N, O y S. Hay una clase de proteínas de cobre que se encuentran en las plantas y son llamadas proteínas azules debido a su color azul intenso después de su purificación; los primeros tipos de proteínas azules están implicadas en reacciones de transferencia de un solo electrón e incluyen la azurina, la plastocianina, etc.

2.1.3. $Cu^{II}(d^9)$

a. Química en disolución acuosa.- De los posibles estados de oxidación del cobre, el estado de oxidación (II) es el más importante y el que presenta una química más extensa.

Se conoce sales de la mayoría de los aniones excepto de CN^- y I^- , los cuales forman

compuestos covalentes con Cu^{I} insolubles en agua. Por el contrario las sales de Cu^{II} son predominantemente solubles en agua, dando lugar a la formación del acuoión $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ aunque este tiende a hidrolizarse cuando el medio no es ácido. Asimismo se conoce una gran cantidad de complejos.

b. Estereoquímica y propiedades magnéticas .- Los números de coordinación 4, 5 y 6 son los más comunes en el Cu^{II} , y rara vez se dan geometrías regulares. Cuando está hexacoordinado, el “octaedro” está severamente distorsionado. La distorsión típica consiste en una elongación a lo largo de uno de los ejes de tetrasimetría, de manera que hay una distribución plana de cuatro enlaces cortos Cu-L y dos largos, trans. En el límite de la elongación la distinción entre la forma plano-cuadrada y la octaédrica distorsionada tetragonalmente es difícil de hacer, generalmente, la razón de esto hay que buscarla en el desigual llenado de los orbitales e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) del ión Cu^{2+} (d^9) en un campo octaédrico de ligandos (efecto Jahn-Teller).

Debido a la simetría relativamente baja de los ambientes en que es característico encontrar el ion Cu^{+2} , las interpretaciones de las propiedades magnéticas son algo complicadas, aun tratándose de un solo electrón. El término fundamental de Cu tetraédricamente coordinado implica una importante contribución del orbital al momento magnético y por ende un valor en exceso del momento magnético de spin μ_{spin} (1,73 MB) ó del momento magnético total μ_{total} de la molécula. Por otra parte, el Cu^{II} en un campo octaédrico (término fundamental E) presenta también un exceso de 1,7 MB sobre el μ_{spin} debido, entre otras cosas, a que el termino excitado es triplemente degenerado. En realidad, los momentos magnéticos de estos compuestos en disolución se encuentran generalmente en el rango 1,9-2,2 MB, correspondiendo los momentos magnéticos menores a compuestos con una geometría que se aproxima a la octaédrica y los momentos magnéticos mayores a aquellos con una geometría que se aproxime a la tetraédrica.

Tabla 2.- Cobre: estados de oxidación y estereoquímicas.

Estado de oxidación	Número de coordinación	Estereoquímica	Ejemplo
0 ($d^{10}s^1$)	3	Plana	$[\text{Cu}(\text{CO})_2](\text{IOK})$
+1 (d^{10})	4		$[(\text{CO})_3\text{CuCu}(\text{CO})_3](3\text{OK})$
	2	Lineal	$[\text{CuCl}_2]^-$, Cu_2O , KCuO
+2 (d^9)	3	Plana trigonal	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{SPMe}_3)_3]\text{ClO}_4$
	4	Tetraédrica	$[\text{Cu}(\text{py})_4]^{2+}$, CuI , $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$
	4	Tetraédrica	$\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$
		Plana cuadrada	$[\text{EtNH}_3][\text{CuCl}_4]$, CuO ,
+3 (d^8)	5	Bipiramidal trigonal	$[\text{Cu}(\text{bipy})_2]^+$, $[\text{CuCl}_5]^{2-}$, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4+}$
		Piramidal cuadrada	$[\{\text{Cu}(\text{DMGIl})_2\}_2]$
	6	Octaédrica	$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$
+4 (d^7)	4	Plana cuadrada	$[\text{CuBr}_2(\text{S}_2\text{CNBu}_3)]$, KCuO_2
	6	Octaédrica	$[\text{CuF}_6]^{3-}$
+4 (d^7)	6		$[\text{CuF}_6]^{2-}$

2.2. Níquel

2.2.1. Propiedades físicas y químicas.- El níquel es un metal plateado, lustroso, dúctil y maleable, con alta conductividad térmica y eléctrica. Es muy resistente al ataque por aire o agua a temperaturas comunes cuando se encuentra en forma compacta y se utiliza por tanto en galvanoplastia para dar una capa protectora. En la tabla 1 se recoge algunas de sus propiedades de mayor interés.

La química del níquel tiene lugar mayoritariamente en estado de oxidación II. Los estados de oxidación 0 y I se encuentran en la química organometálica, el Ni^{III} tiene aún cierta relevancia y por último, Ni^{IV} y Ni^{V} se encuentran en muy pocos compuestos, ver tabla 3.

2.2.2. Níquel en los sistemas biológicos.- Se identificaron cinco tipos diferentes de enzimas que contienen níquel: ureasa, hidrogenasa, metil-CoM reductasa, acetil CoA sintasa y CO dehidrogenasa².

La ureasa es una enzima que cataliza la hidrólisis de urea a carbamato. La esfera de coordinación de los átomos de níquel parece estar constituida por oxígenos y nitrógenos. La geometría de coordinación es octaédrica distorsionada y la configuración electrónica del Ni^{II} es de alto spin.

Las hidrogenasas son enzimas que catalizan la generación o el consumo de hidrógeno gaseoso, con la participación de dadores o aceptores electrónicos adecuados, y juegan un importante papel durante la fijación de nitrógeno. El átomo de níquel estaría coordinado por dos o tres átomos de azufre y por dos o cuatro átomos más livianos (O, N), lo que apunta esencialmente a una coordinación octaédrica distorsionada o pirámide cuadrada.

La metil-CoM reductasa es utilizada como catalizador en la generación de metano a partir de dióxido de carbono. En esta enzima la coordinación del níquel (II) es octaédrica y la configuración electrónica del metal es de alto spin.

Existen diversas plantas que son capaces de acumular cantidades importantes de níquel. Estas plantas, acumuladoras de níquel, tienen, evidentemente, un sistema de transporte y retención extremadamente eficiente para este metal. Estudios y análisis muy cuidadosos de constantes de estabilidad de complejos sugieren que el sistema de transporte involucra complejos octaédricos de níquel (II) que tienen un par átomos de nitrógenos y, al menos, un átomo de oxígeno de una misma cadena proteica, en su esfera de coordinación.

2.2.3. Ni^{II}(d⁸)

a. Química en disolución acuosa.- Se conocen todos los haluros de Ni^{II}, así como las sales de muchos de los oxácidos más comunes y, la gran mayoría, son solubles en agua. Su disolución, en ausencia de fuertes agentes complejantes, conduce a la presencia del acuoión [Ni(H₂O)₆]²⁺.

b. Estereoquímica y propiedades magnéticas .- El número de coordinación de los compuestos de Ni^{II}, rara vez excede de 6. Las principales estereoquímicas son la octaédrica y la plano-cuadrada, pudiendo presentar de forma más ocasional estereoquímicas bipiramidal trigonal, piramidal cuadrada y tetraédrica. El Ni^{II} forma un gran número de complejos con números de coordinación comprendidos entre 3 y 7.

Complejos octaédricos.- Los complejos octaédricos de Ni^{II} se obtienen especialmente con ligandos N-dadores como NH₃, bipy e phen, pero también con NCS⁻, NO₂⁻ y O-dadores como dimetilsulfóxido. Frecuentemente se obtienen por desplazamiento de el agua de coordinación en disolución acuosa. Un considerable número de ligandos neutros, especialmente aminas, desplazan una o todas las moléculas de agua del ión [Ni(H₂O)₆]²⁺ para formar complejos como [Ni(NH₃)₆](ClO₄)₂, [Ni(H₂O)₂(NH₃)₄](NO₃)₂ y [Ni(en)₃]SO₄.

Se conoce un gran número de complejos octaédricos de Ni^{II} con piridín-N-óxidos^{6, 7} de diferentes estequiometrías, dependientes de los substituyentes del anillo aromático, la naturaleza de las sales de níquel y de las condiciones experimentales.

Magnéticamente los complejos octaédricos de Ni^{II} tienen una conducta relativamente sencilla con $\mu = 2,9\text{-}3,4$ MB, dependiendo de la magnitud de μ_{orbital} .

Complejos pentacoordinados.- En los últimos años se han preparado un considerable número de complejos bipiramidales trigonales y piramidales cuadrados, de alto y bajo spin. Ambas formas son energéticamente similares y la estereoquímica, frecuentemente, es impuesta por los ligandos. Los complejos bipiramidales trigonales son los más comunes y se obtiene con ligandos trípode como $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ y $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)_3$ (Fig 1), mientras que con ligandos lineales tetradentados se obtienen complejos piramidales de base cuadrada tipo $[\text{Ni}(\text{tetra})\text{X}]^+$.



Figura 1

Estos complejos pentacoordinados pueden ser paramagnéticos o diamagnéticos, en función de cual sea el átomo que da el ligando. Así, cuando este es N, los complejos serán de alto spin y, por el contrario, serán de bajo spin, cuando el átomo que da sea P, As, S, o Se, que producen mayores desdoblamientos en el campo de los ligantes estabilizando la configuración de bajo spin.

Complejos plano-cuadrados.- La gran mayoría de los complejos tetracoordinados prefieren estereoquímicas plano-cuadrada. Esto es consecuencia natural de la configuración d^8 , puesto que el conjunto plano de ligandos provoca que de los cinco orbitales d únicamente el dx^2-y^2 sea extraordinariamente alto en su energía y los ocho electrones pueden ocupar los otros cuatro orbitales d, dejando vacante este orbital fuertemente de antienlace, lo cual trae como consecuencia que los complejos formados sean invariablemente diamagnéticos. Importantes ejemplos de complejos plano-cuadrados n: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2]$, bis(dimetilglioxamato) de níquel(II) (Fig. 2a), el β -cetoenolato (Fig.2b).

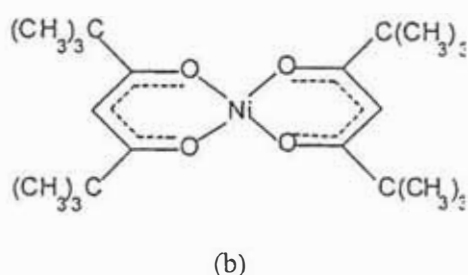
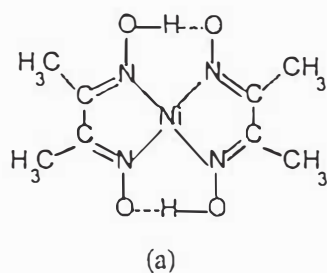


Figura 2

Complejos tetraédricos.- Estos presentan principalmente las siguientes estequiometrías: $[\text{NiX}_4]^{2-}$, $[\text{NiX}_3\text{L}]^-$, $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$ e $[\text{Ni}(\text{L-L})_2]$ donde X = halógeno, SPh, L = ligando neutro como, fosfina, arsina, oxidofosfina y L-L = ligando bidentado (Fig.3). Estos ligandos bidentados contienen un sustituyente lo suficientemente voluminoso, en posición adyacente al átomo dador, que imposibilita la planaridad del complejo. Si tales sustituyentes fuesen poco voluminosos las moléculas serían planas, o prácticamente planas.

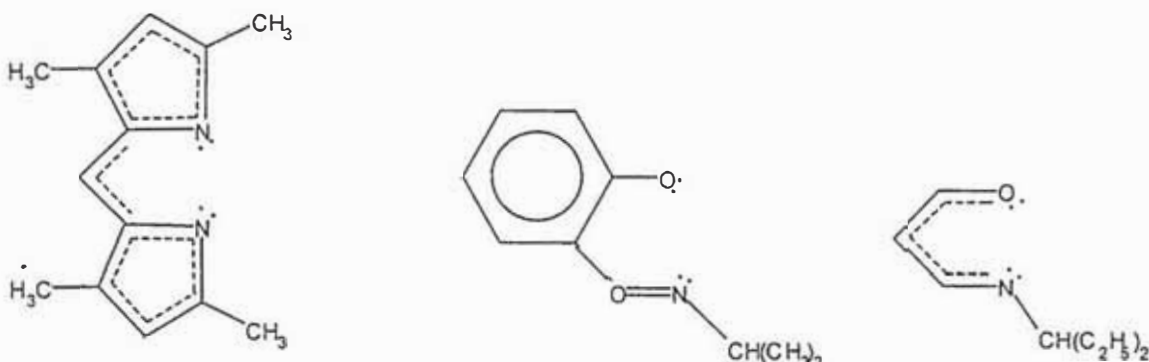


Figura 3

Dado que el estado fundamental para el sistema d^8 tetraédrico es $^3T_1(\text{F})$, el momento magnético total ($\mu_{\text{spin}} + \mu_{\text{orbital}}$) ha de tener una importante componente μ_{orbital} ; así, a temperatura ambiente $\mu = 4,2 \text{ MB}$. Sin embargo, la desviación de la regularidad tetraédrica conduce a una disminución de μ (por desdoblamiento de los orbitales degenerados) de forma tal que, para una esteoquímica tetraédrica bastante regular, el μ está en el intervalo de 3.5 a 4.0 M.B. y para los más distorsionados los valores del momento magnético están entorno a 3,0 e 3,5 MB.(en el mismo intervalo que para los complejos hexacoordinados).

Tabla 3.- Níquel: estados de oxidación y estereoquímicas.

Estado de oxidación	Número de coordinación	Estereoquímica	Ejemplo
-1	4		$[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$
0 (d^{10})	3	Planar	$[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-Me})\}_3]$
+1 (d^9)	4	Tetraédrica	$[\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{Ni}(\text{PF}_3)_4, [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{1-}]$
+2 (d^8)	4	Tetraédrica	$[\text{NiBr}(\text{PPh}_3)_3]$
	4	Tetraédrica	$[\text{NiCl}_4]^{2-}, \text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$
	4	Plana cuadrada	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}, \text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2, \text{Ni}(\text{DMGH})_2$
	5	Bipiramidal trigonal	$[\text{Ni}(\text{PPhMe}_2)_3(\text{CN})_2], [\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
	6	Piramidal cuadrada	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}, \text{BaNiS}, [\text{Ni}_2\text{Cl}_8]^{4-}$
	6	Octaédrica	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6], [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, [\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$
	6	Bipiramidal pentagonal	$[\text{Ni}(\text{DAPBH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$
+3 (d^7)	6	Bipiramidal trigonal	$[\text{NiBr}_3(\text{PEt}_3)_2]$
		Octaédrica	$[\text{NiF}_6]^{3-}$
+4 (d^6)		Octaédrica	$[\text{NiF}_6]^{2-}$

Una característica reseñable de la química del Ni^{II} es la existencia de equilibrios complejos en disolución dependientes de la concentración y de la temperatura que involucran diferentes tipos de estructuras. Actualmente se conoce que el origen de este hecho se encuentra en uno de los siguientes tipos de equilibrio^{3,4}.

Equilibrio plano-cuadrado→tetraédrico.- Además de la serie de complejos [Ni(PR₃)₂X₂], los derivados de alquilsalicilaldiminatos disueltos en disolventes no coordinantes, como cloroformo o tolueno, presentan espectros y propiedades magnéticas dependientes de la identidad del ligando y de la temperatura que indican la presencia de un equilibrio entre moléculas planas y tetraédricas.

Equilibrio plano-cuadrado→octaédrico.- La disolución de compuestos de Ni^{II} en disolventes coordinantes, como agua o piridina, frecuentemente conduce a la formación de complejos octaédricos por coordinación de dos moléculas de disolvente. Esto puede, en ocasiones, conducir a disoluciones en las cuales Ni^{II} tiene un valor intermedio de μ , indicativo de la presencia de cantidades comparables de moléculas planas y octaédricas y dependiente de la concentración y de la temperatura. Habitualmente es posible conseguir la conversión total de moléculas propias del complejo en solvatos octaédricos y, así, se llegó a obtener cristales para los que se resolvieron las estructuras mencionadas.

Ejemplos de esta conducta son los complejos del tipo [Ni(L-L)₂X₂] donde L-L = etilendiamina substituida y X = diferentes aniones. Muchos de estos complejos son planos y diamagnéticos, [Ni(L-L)₂]X₂, y otros son octaédricos y paramagnéticos ([Ni(L-L)₂X₂] o [Ni(L-L)₂(solv)₂]X₂), que derivan de los cuadrados por coordinación de dos ligantes adicionales a iones, moléculas de solvente o moléculas de agua- por encima y por debajo del plano del complejo cuadrado, tal es el caso del bis(N-metilsalicilaldoxima)Ni(II) el cual es diamagnético y planar en el estado sólido y disuelto en piridina el complejo es octaédrico y tiene un momento magnético de 3.1M.B.(Fig.4). En general cada tipo se produce dependiendo de la naturaleza de L-L, de X, de la temperatura, del solvente en que se disuelven o donde se cristalizan.

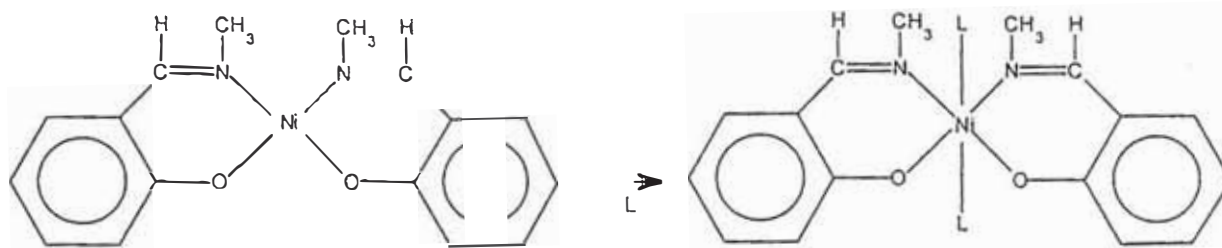


Figura 4

Equilibrio monómero-polímero.- En muchos casos, los complejos tetracoordinados se asocian o polimerizan, para dar especies en las que los iones níquel se vuelven penta o hexacoordinados. En algunos casos la asociación es muy fuerte y los monómeros tetracoordinados se observan solamente a altas temperaturas, en otros, la posición del equilibrio es tal que están presentes tanto monómeros diamagnéticos, como polímeros paramagnéticos, en un equilibrio dependiente de la temperatura y la concentración.

El $[\text{Ni}(\text{MeSal})_2]$, es mencionado como un complejo plano típico. Por disolución en piridina se transforma en un aducto de dipiridina octaédrico con $\mu = 3,1 \text{ MB}$, mientras que en cloroformo o benceno, el valor es intermedio pero se incrementa con la concentración. Esto se explica mediante la existencia de un equilibrio entre el monómero diamagnético y el dímero paramagnético, el cual produce un incremento del número de coordinación de cuatro a cinco, probablemente como se muestra a continuación⁴ (Fig. 5).

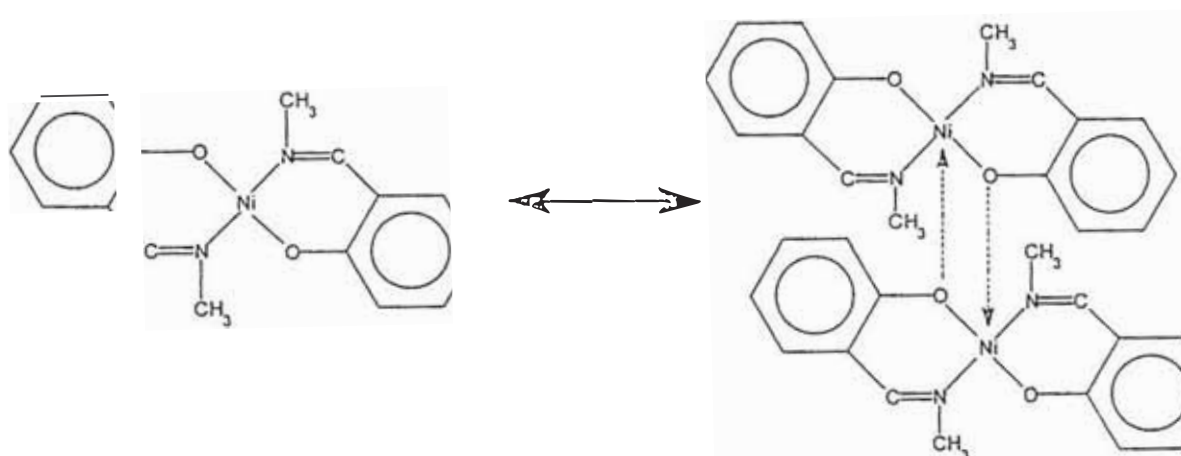


Figura 5

3. ESTUDIO DE LOS LIGANDOS

Se define como los ligandos a los iones, moléculas inorgánicas u orgánicas, enlazadas a los metales de transición para formar los complejos metálicos o aductos. Una característica común de estos ligandos, es que son predominantemente dadores σ con tendencias entre intermedias y fuertes, de dador π o aceptor π . Esta característica de dadores o aceptores se centra en los átomos de dichos ligandos que presentan esas capacidades dadoras o receptoras (N, O, S.....).

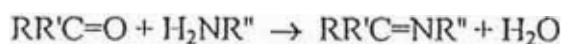
Los ligandos que vamos a emplear en la síntesis de complejos metálicos son ligandos polidentados con *N* y *O* como átomos dadores. Ligandos de esta naturaleza pueden ser las bases de Schiff.

3.1. Bases de Schiff

Se hará un estudio de las bases de Schiff por ser el tipo de ligando empleado en este trabajo.

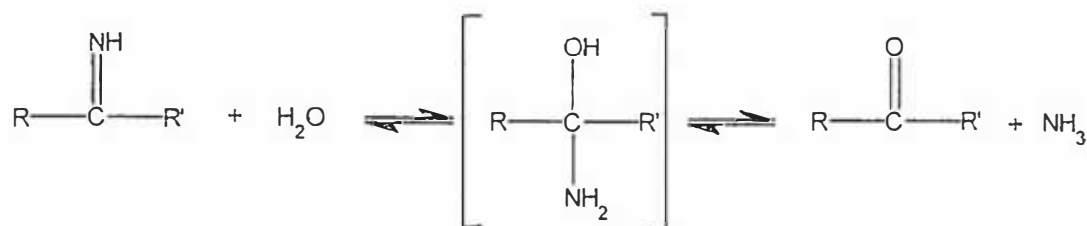
3.1.1. Generalidades

Las bases de Schiff son compuestos que contienen un grupo azometina $>C=N-$, originado por la condensación de un grupo carbonílico (aldehído o cetona), con una amina primaria, o directamente con amoníaco. La reacción puede expresarse de forma general como:



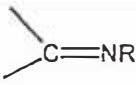
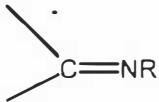
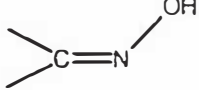
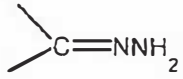
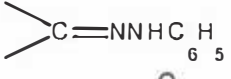
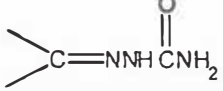
En química de coordinación el nombre más habitual para este tipo de compuestos es de base de Schiff, por haber sido Schiff el primero en utilizar estos compuestos²³ como ligandos con átomo *N* como dador, también son denominados habitualmente iminas y al grupo azometina, imino.

Los compuestos preparados con amoníaco son muy inestables o lábiles, pues se pueden hidrolizar rápidamente, incluso con agua generada por la propia reacción de condensación, según:



así las bases de Schiff (BS) más habituales son las derivadas de aminas primarias. También se pueden preparar con derivados de amoníaco, cuya estructura, producto y nombre del producto figura en la tabla 4 que citamos a continuación⁹.

Tabla 4 Derivados de amoníaco que reaccionan con aldehídos y cetonas para formar bases de Schiff.

Derivado de amoníaco	Estructura	Producto	Nombre del producto
Amina primaria	RNH ₂		Imina <i>N</i> -sustituída
Amina secundaria	R ₂ NH		Enamina
Hidroxilamina	NH ₂ OH		Oxima
Hidrazina	H ₂ NNH ₂		Hidrazona
Fenilhidrazina	C ₆ H ₅ NHNH ₂		Fenilhidrazona
Semicarbazida	NH ₂ CONHNH ₂		Semicarbazona

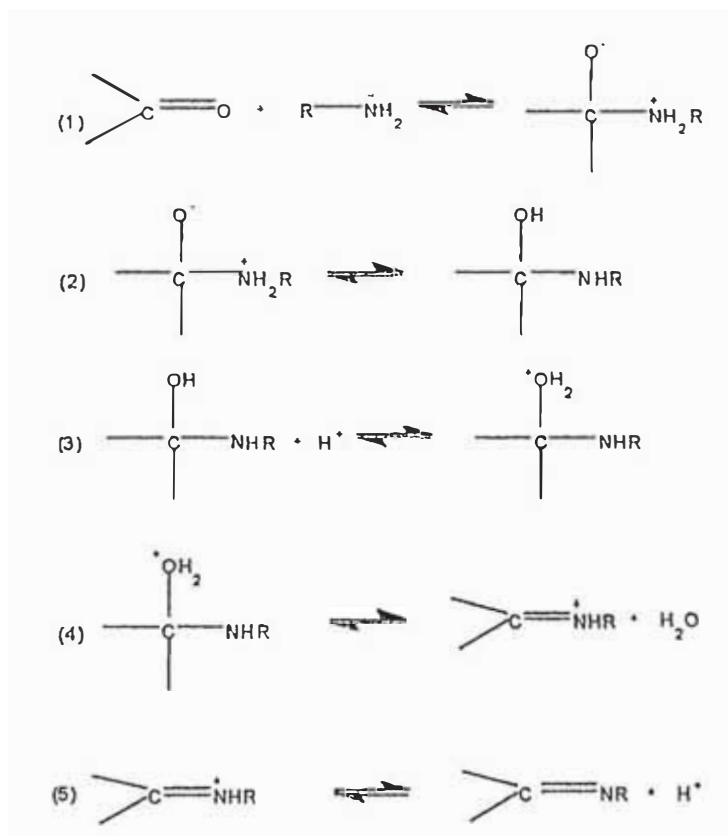
Aunque las iminas derivadas de aminas primarias son mucho más estables que las de tipo RR'C=N-H, derivadas de amoníaco, son aún bastante reactivas y pueden volver con facilidad a los productos de partida por hidrólisis y, a menudo, tienden a la polimerización,

esto es debido a la facilidad con la cual la imina experimenta subsecuentes condensaciones aldol. Sin embargo si los R son aromáticos, las iminas formadas son más estables que las derivadas de R alifáticos.

En el caso de la obtención de iminas con grupos alifáticos, por tener la constante de formación menor que con sustituyentes aromáticos, se debe favorecer la reacción retirando agua del medio de reacción.

Estas reacciones son generalmente catalizadas por medio ligeramente ácido. Si el pH es muy bajo la velocidad de reacción se ve disminuida, por protonación de la base nitrogenada, de manera que en estas condiciones, la concentración de nucleófilo formado es inversamente proporcional a la concentración de ácido. Por esta razón a veces, estas reacciones se realizan en presencia de un tampón como por ejemplo acetato sódico o una pequeña cantidad de ácido paratoluensulfónico. En algunos casos la reacción está bastante favorecida como para realizarla sin catálisis ácida.

El mecanismo¹⁰ de la reacción de condensación imínica consta de cinco etapas:



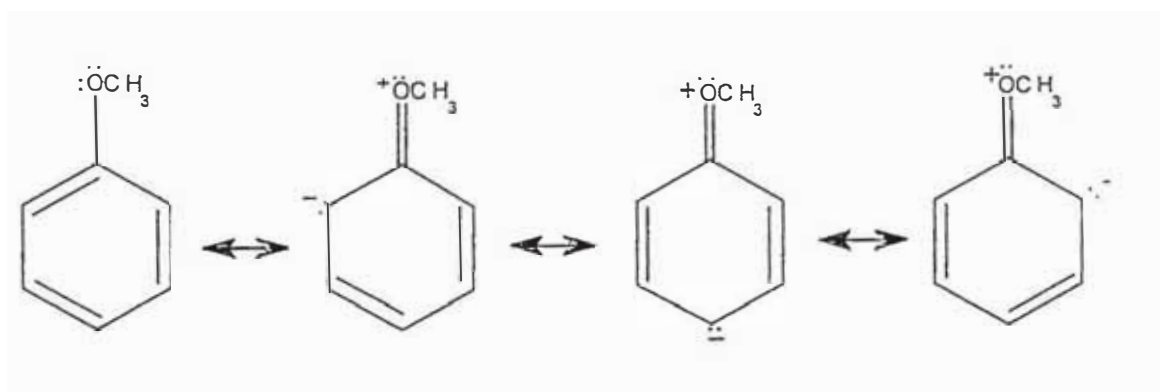
El 4º paso es la eliminación del agua del hemiaminal protonado y, normalmente es el paso limitante de la velocidad de reacción. La velocidad depende de la siguiente ley:

$$V = K (\text{cetona}) (\text{H}^+) (\text{RNH}_2)$$

En las iminas derivadas de aldehidos, al disponer del hidrógeno imínico, existe un equilibrio isomérico con la forma enamina, pero habitualmente está más favorecido hacia la forma imínica. De forma general esto puede expresarse:



Las bases de Schiff derivadas de compuestos carbonílicos aromáticos, pueden dar un comportamiento marcadamente diferente dependiendo de la naturaleza y de la posición de los sustituyentes; así, la presencia de un grupo metoxi en posición orto en el anillo, tiende a originar que el aducto tenga un pK mucho mayor que la amina de partida, a causa de su gran poder activante en esta posición estabilizada por estructuras resonantes donde éste grupo da carga al anillo haciéndolo más reactivo y en consecuencia hará del aducto un compuesto más estable, según:



Dado que aldehidos, cetonas y aminas de partida pueden contener otros átomos potencialmente dadores sobre ellos mismos, o en sus sustituyentes, al condensar para formar las bases de Schiff, originan ligandos de extraordinaria versatilidad. Los ligandos así obtenidos si tienen los átomos dadores adicionales lo bastante próximos al grupo imínico forman anillos quelato de 5 o 6 eslabones e incluso macrociclos. Así, pueden sintetizarse bases de Schiff con un número de átomos dadores prefijados, a distancias variables. y

conectados por cadenas de flexibilidad también variable, pudiendo así originar entornos configuracionales distintos, pero muy relacionados.

Estas características de versatilidad, y el interés que presentan por su participación en compuestos de importante actividad biológica, como las porfirinas, así como su participación en la forma de intermediarios en muchos procesos biológicos en los que están involucrados aminoácidos y cetoácidos, tales como: transaminación, descarboxilación, condensación, β -eliminación, racemización, etc., convirtieron los complejos derivados de las bases de Schiff en unos de los tipos de compuestos de coordinación más estudiados, no sólo con metales de transición, sino también con lantánidos y actínidos¹⁰.

Aunque fue Schiff⁸ el pionero en la síntesis y caracterización de complejos con este tipo de ligandos, concretamente derivados de Cobre con N-arilsalicilaldiminas, fue Pfeiffer el que incrementó el interés por este tipo de compuestos. Existen otras revisiones^{11, 13}, y algún libro¹⁴ sobre determinados aspectos de estos complejos, en los que se puede encontrar mucha información útil sobre estos ligandos.

Las bases de Schiff, como ligandos, han sido objeto de muchos estudios y, particularmente, los complejos que forman con los metales de la primera serie de transición^{12, 15-22}. En la mayoría de los estudios, los complejos contienen los ligandos en la forma monoaniónica o dianiónica coordinados como quelatos bi-, tri- o tetradentados. Los compuestos de coordinación de las bases de Schiff, actuando como ligandos neutros, fueron menos estudiados.

Las bases de Schiff en si mismas son también estudiadas en aspectos teóricos y estructurales⁴³ por las posibles consecuencias que pudieran tener, en fotoquímica y fotobiología.

3.1.2. Bases de Schiff asimétricas

Las bases de Schiff más preparadas fueron las que poseen 2, 4, 5 y 6 átomos dadores y que ofrecen un entorno simétrico al ión metálico, más concretamente a los complejos metálicos de bases diimino tetradentadas tales como N,N'-etilen-bis(acetilacetonaimina) (que es conocida como H₂BAE) o N,N'-etilen-bis(salicil-ideneimina). Estos ligandos

resultan de la condensación de dos moléculas de un ceto-precursor con una molécula de diamina. Muy pocos de los ligandos resultan de la condensación de una función carbonilo con una molécula de diamina²³⁻²⁷. Generalmente se describe que fueron preparados al mismo tiempo que se forma el complejo metálico, poniendo simultáneamente en el lugar de reacción el compuesto carbonílico, la amina y la sal metálica (método llamado via "template") o por hidrólisis parcial de bases de Schiff tetradentadas²⁷⁻³⁰ o pentadentadas.

Al reaccionar una dicetona y una diamina obtenemos bases de Schiff tetradentadas. La reacción puede considerarse una condensación 2:1 (fig. 6).

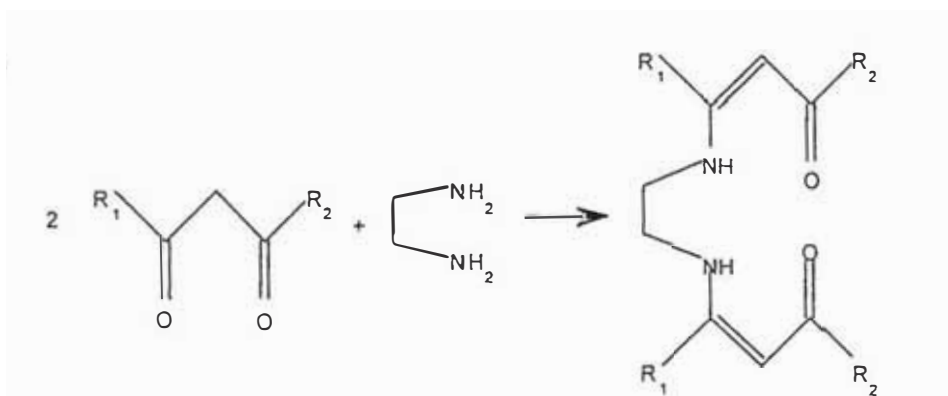


Figura 6

Si $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ se trata de una base de Schiff tetradentada simétrica llamada N,N'-etilen-bis(acetilacetonaimina), conocida como H_2BAE o *acacen* (ya que proviene de acetilacetona y etilendiamina). Más difícil es conseguir el producto de condensación 1:1 (fig.7), pero se consigue utilizando acetilacetona y etilendiamina en concentraciones diluídas, en disolución clorofórmica y a velocidad de reacción lenta en atmósfera inerte según Costes²³.

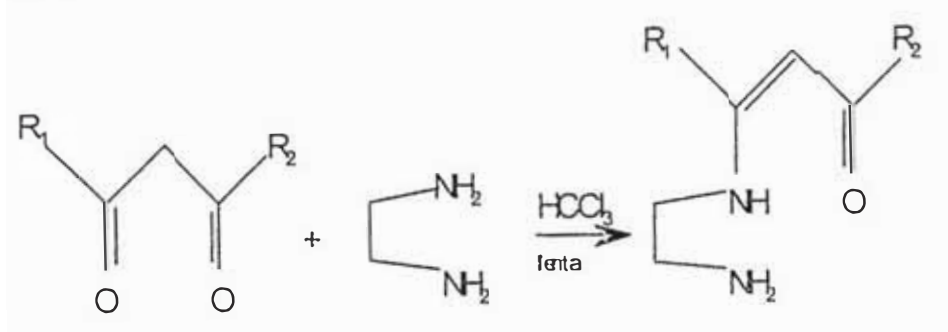


Figura 7

El resultado es una base de Schiff tridentada llamada 7-amino-4-metil-5-aza-3-hepten-2-ona conocida como HAE. Como se puede observar no posee una geometría tan estable como la de H₂BAE, por lo que se altera rápidamente, aún que puede conservarse un tiempo suficiente como para realizar a partir de ella la síntesis de otras bases, a través del grupo NH₂.

Reacciones de condensación similares han sido las utilizadas para preparar otras bases de Schiff asimétricas como ya se ha mencionado.

De estos tipos de bases se prepararon los correspondientes complejos metálicos⁵³⁻⁵⁷ de Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, y VO²⁺ donde la esfera de coordinación estaría constituida por átomos de nitrógeno, oxígeno y/o azufre dando entornos N₂O₂, N₂OS y N₃O que son del mismo tipo de los que están presentes en compuestos biológicamente importantes contribuyendo al conocimiento de metaloproteínas en las que los metales están en entornos no simétrico.

3.2. Ligandos utilizados

Se está interesado en estudiar la formación de complejos metálicos de características estructurales semejantes a aquellos de interés en química analítica, catálisis y química bioinorgánica.

Se ha seleccionado, para esta investigación, triaminas como **dietilentriamina** y **3,3'-iminobispropilamina**, y las cuales se condensarán a posteriori con la **2-hidroxiacetofenona** para obtener los ligandos asimétricos que generen una esfera de coordinación del tipo N₃O. El esquema de la síntesis se muestra en la Fig. 8.

Seguidamente se pasará a estudiar, genéricamente, estas clases de ligandos comentando: características estructurales de los componentes de los mismos, y algunos complejos metálicos similares conocidos.

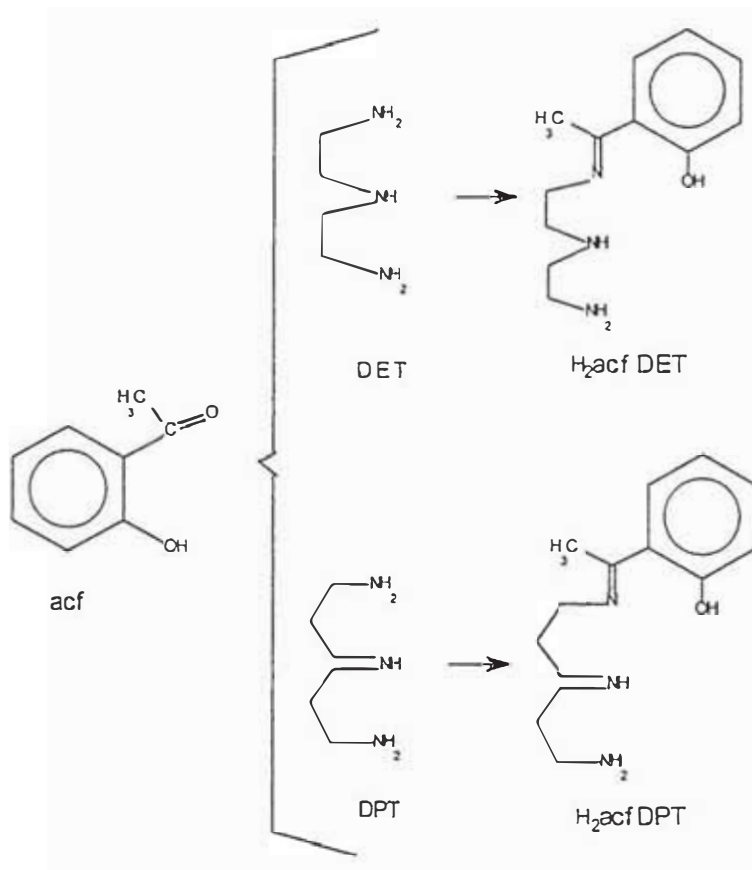


Fig 8. acf = 2-hidroxiacetofenona, DET = dietilentriamina, DPT = bis(3-aminopropilamina)
H₂acfDET y H₂acfDPT ligandos derivados de la condensación, H₂ muestra su carácter diprótico

3.2.1. Aminas

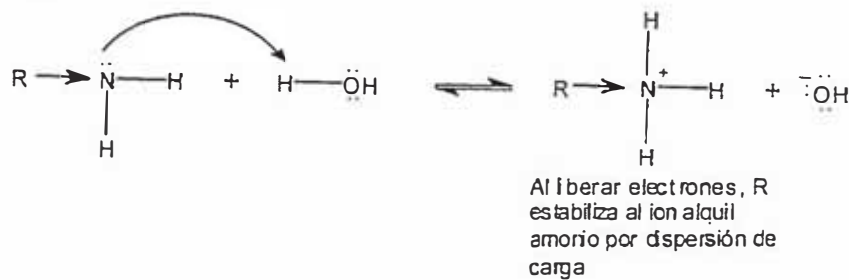
Las aminas son compuestos que poseen uno o más grupos alquilo o arilo unidos al nitrógeno, R-NH₂ y constituyen una de las clases más importantes de compuestos orgánicos. El par no compartido del nitrógeno es responsable de las propiedades básicas y nucleófilas de estos compuestos, habilitándolos para participar en una gran variedad de reacciones. Están distribuidas en los organismos vivos en forma de aminoácidos, proteínas, alcaloides y vitaminas. Muchos derivados de aminas complejas tienen una actividad fisiológica pronunciada, por ejemplo la penicilina, el veneno de la cicuta, la novocaína³⁶ se emplean para obtener medicamentos tales como las sulfamidas y los anestésicos locales y en la industria textil la fibra sintética nylon se hace de dos materias primas una de las cuales es una diamina sencilla.

3.2.1.1. Propiedades físicas de las aminas

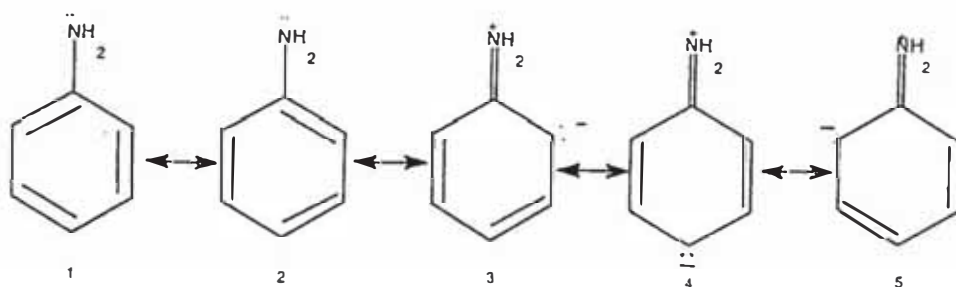
a. *Basicidad*.- El par de electrones del átomo de nitrógeno de una amina, puede ser donado actuando como una base de Lewis. Si éste par es donado a un protón, entonces la amina es además una base de Bronsted-Lowry. Su fuerza básica depende del grupo (alquilo o arilo) unido al átomo de nitrógeno. Los grupos alquílicos aumentan la basicidad de la amina en relación con el amoníaco³⁷.

	NH_3	CH_3NH_2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
K_b	1.8×10^{-5}	4.4×10^{-4}	5.6×10^{-4}	4.7×10^{-4}

Esto puede explicarse en base a la capacidad de liberación de electrones de un grupo alquilo. Un grupo alquilo entrega densidad electrónica y estabiliza al ion alquil amonio que se forma por reacción ácido - base al dispersar su carga positiva. Estabiliza al ion alquil amonio en mayor grado que lo estabiliza la amina.



Por otra parte, grupos aromáticos unidos al átomo de nitrógeno disminuye la basicidad de la amina en comparación con el amoníaco, debido a la deslocalización por resonancia del par aislado de electrones del nitrógeno con el anillo aromático (que es deficiente en electrones); este tipo de interacción de resonancia hace que el par aislado del nitrógeno quede menos disponible para asociarse con un protón³⁸. Para la anilina, los contribuyentes de importancia son los siguientes:



b. *Solubilidad.*- Las aminas con número pequeño de carbonos (hasta aproximadamente 6 átomos de carbono) son solubles en agua. Como ocurre en los alcoholes, al aumentar el número de átomos de carbono, disminuye rápidamente la solubilidad. Las aminas inferiores también son solubles en disolventes menos polares, tales como MeOH, EtOH, éter o benceno³⁹.

c. *Punto de ebullición.*- Las aminas también tienen constitución polar, lo mismo que el amoníaco, tienen también tendencia a la formación de puentes de H, que, sin embargo, son bastantes más débiles que los del agua o de los alcoholes. Como consecuencia, los p.e. de las aminas son siempre algo superiores a lo de los hidrocarburos con el mismo número de átomos de carbono, pero inferiores a los de los alcoholes correspondientes³⁸. Datos comparativos, referentes a compuestos con igual número de carbonos, indican que las aminas de cadena lineal hierven a temperaturas ligeramente superiores a las que son características para los hidrocarburos de peso molecular aproximadamente igual, mientras que la ramificación de la cadena hace disminuir el punto de ebullición. Las diaminas con pesos moleculares similares tienen puntos de ebullición superior a las monoaminas, lo cual indica una ligera tendencia a existir en forma asociada, esta asociación podría atribuirse al enlace de hidrógeno; puesto que el nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno, el enlace de hidrógeno en las aminas primarias y secundarias es menos pronunciada que en los alcoholes, así las dihidroxiaminas con pesos moleculares similares a éstas tienen punto de ebullición mucho más elevado que indica una asociación atribuible a los grupos oxhidrilo, pues generalmente los alcoholes presentan puntos de ebullición anormalmente elevados⁴⁰. En la tabla 5 podemos ver la variación de los p.e. de compuestos con pesos moleculares similares.

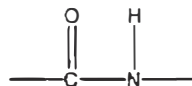
Tabla 5.- *Puntos de ebullición de aminas con pesos moleculares similares*

Compuesto	Peso molecular	Punto de ebullición(°C)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	101.19	130
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	101.19	110.7
$(\text{CH}_3)_2\text{CHNHNH}(\text{CH}_3)_2$	101.19	84
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$	101.19	89.5
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	102.18	178
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	105.14	270

3.2.1.2. aminas en los sistemas biológicos

Las aminas se encuentran formando compuestos biológicamente importantes como los aminoácidos y proteínas, los que son esenciales y forman parte de tejidos, actúan como catalizadores y desempeñan otros muchos papeles importantes en los seres vivos.

las proteínas son polímeros naturales formados por unidades de aminoácidos, que como su nombre lo indica son compuestos que contienen a la vez un grupo amino y un grupo ácido, unidas entre sí por enlaces peptídicos:



su peso molecular oscila entre 6000 y 1000000 (entre unos 50 y más de 8000 aminoácidos por molécula). Aunque se conocen algunos centenares de aminoácidos naturales, la mayoría de ellos son "no proteicos", es decir, no se encuentran como constituyentes de las proteínas. Sólo 19 aminoácidos se encuentran habitualmente en hidrolizados de proteínas, pudiendo clasificarse de acuerdo con la capacidad de coordinación de sus radicales. Existiendo radicales tipo amino y amido donde están involucrados grupos N-H adicionales a la forma general del aminoácido $\text{NH}_2\text{CHR}\text{COOH}$, según,

tipo de radical R	Aminoácido	Radical R
Amino	Lisina	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$
	Arginina	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\text{C}}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
Amido	Asparagina	$\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2^-$
	Glutamina	$\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2^-$

Estos aminoácidos con residuos aminas participan en actividades importantes en los seres vivos, así por ejemplo la arginina interviene directamente en el ciclo de la urea, y es el precursor biosintético de las poliaminas, como la putrescina (Fig.9) la cual se halla presente

en todas las células.

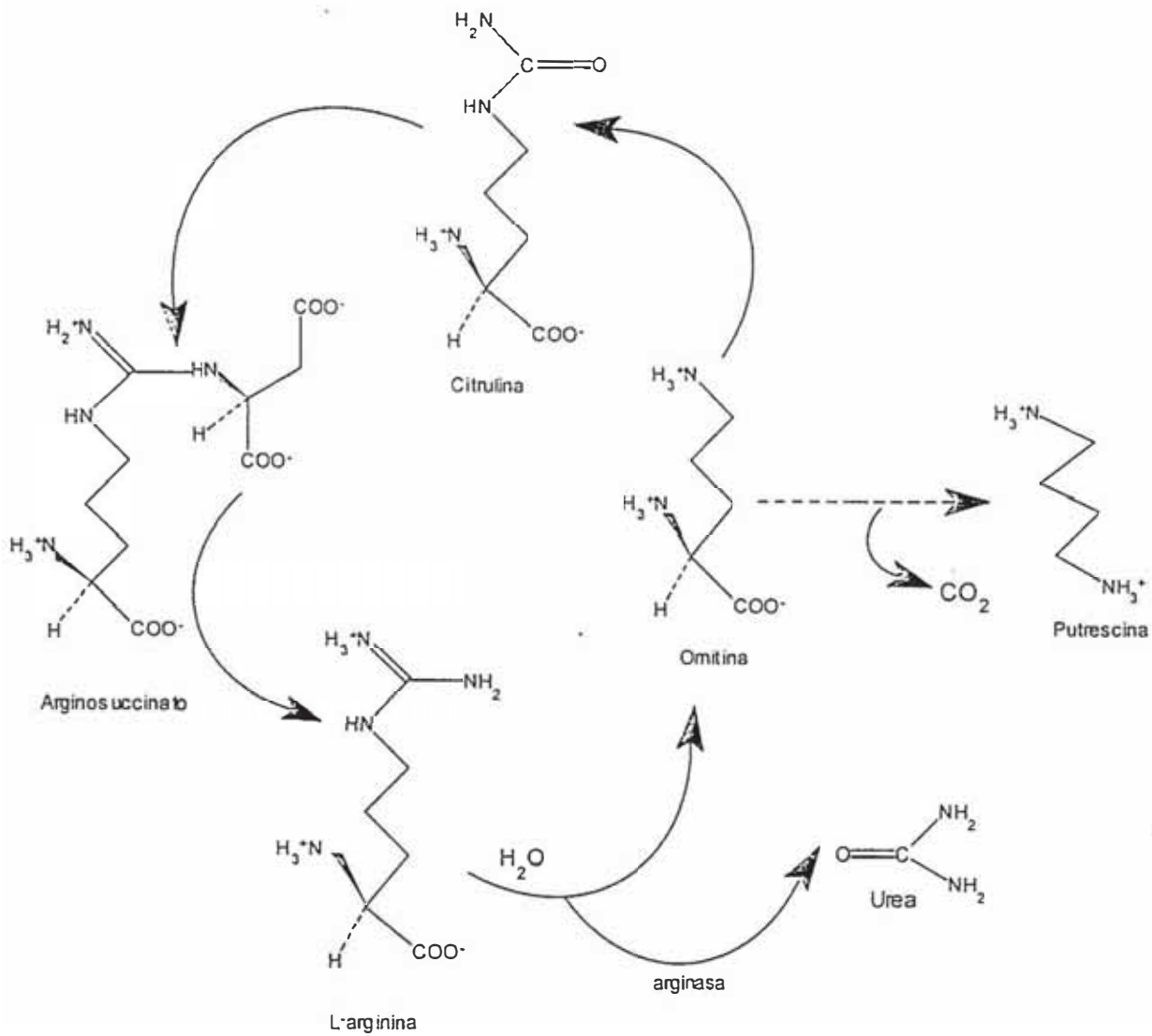


Figura 9. - Ciclo de la urea

Este radical amidina de la arginina puede participar también en reacciones de desplazamiento donde se transfiere intacto a cierto número de sustancias. Un ejemplo es la formación del ácido guanidino-acético el cual se convierte en **creatina**, compuesto de importancia especial en el músculo (Fig. 10). Otro ejemplo de la transferencia de estos grupos amidino, se encuentra en la síntesis de la estreptomicina⁴¹.

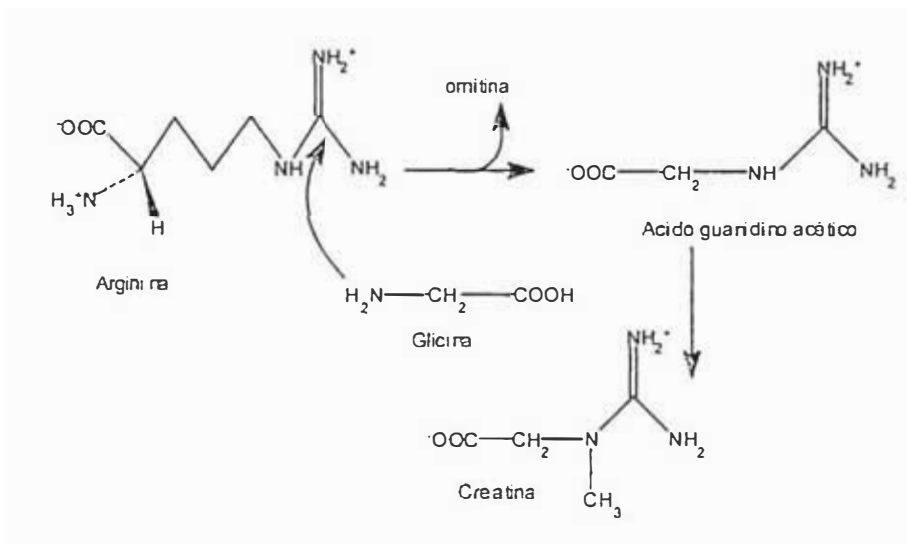


Fig. 10. - Obtención de la creatina

4. MÉTODO DE SÍNTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS CON LIGANDOS BASE DE SCHIFF

De una revisión bibliográfica de las síntesis de bases de Schiff y de sus complejos metálicos se puede resumir que las técnicas más utilizadas suelen ser:

- efecto template
- efecto no template
- electroquímica

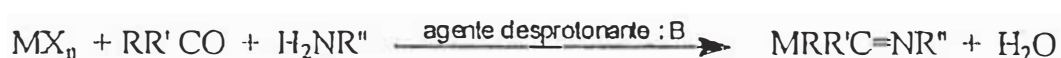
4.1. Síntesis template

La síntesis template consiste en formar la base de Schiff al mismo tiempo que se forma el complejo metálico.

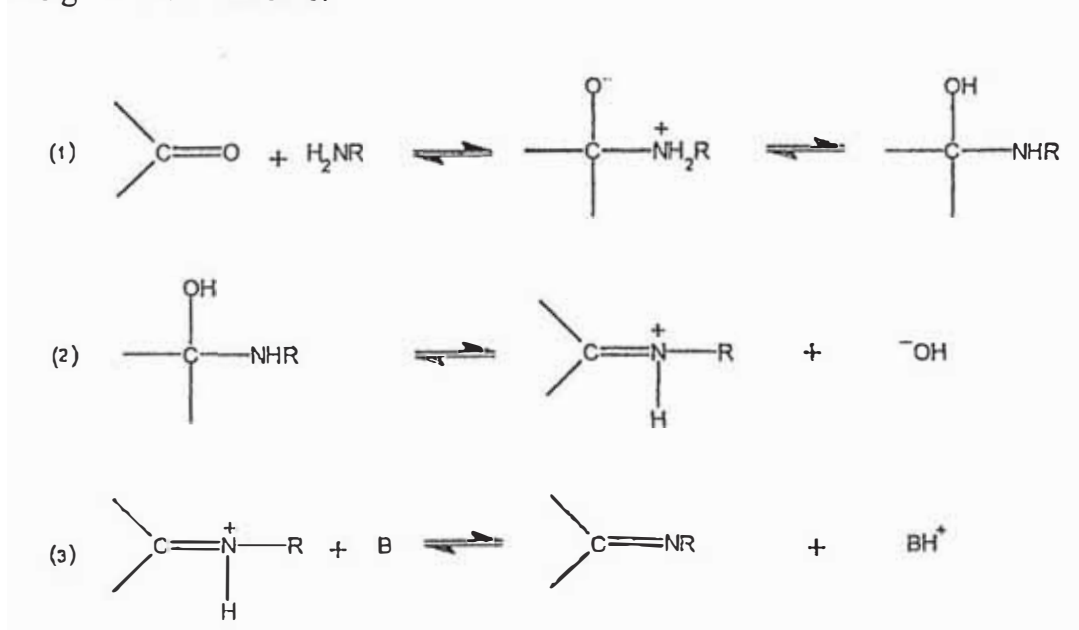
Para esto se pone simultáneamente en el lugar de la reacción el compuesto carbonílico y la amina que van a formar la base junto con sal metálica. El metal, en este caso, actúa como promotor de la reacción de formación de la base, al tiempo que se coordina dando lugar al complejo metálico.

Sobre el metal, ácido duro en la terminología de Pearson, se fijan los dos integrantes de la futura base de Schiff, dado que, ambos, son básicos frente al metal. De esta manera, tanto la amina como el carbonilo, fijados al mismo centro metálico, se ven obligados a interactuar entre ellos (el número de choques eficaces se incrementa) y la condensación imínica resulta favorecida. Cuando la condensación tiene lugar y la base de Schiff se forma, ya está enlazada al centro metálico.

A veces es preciso emplear un agente desprotonante de la base de Schiff o del ligando. Se suele utilizar: trietilamina, perclorato sódico, metilato sódico, etc.



según el siguiente mecanismo:



4.2. Síntesis no template

Este método de síntesis se utiliza en el presente trabajo.

La síntesis no template o síntesis por agitación y/o calentamiento, consiste en obtener primeramente la base correspondiente y a continuación, si se desea, el complejo. Para ello el metal se encuentra ya en el estado de oxidación deseado formando parte de una sal.

Esta síntesis que es la más utilizada, implica dos etapas:

1º.- Etapa de formación de la base de Schiff.

La condensación imínica tiene lugar como indica la reacción:



La reacción se realiza normalmente en un aparato Dean-Stark, manteniendo los productos a reflujo y agitación magnética, en el disolvente habitual, y retirando el agua formada periódicamente, desplazando así el equilibrio de la reacción hacia la obtención del ligando base de Schiff. Muy ocasionalmente es necesario utilizar un agente desprotonante para favorecer el proceso.

2º.- Etapa de formación del complejo

Se emplea una sal metálica en estado de oxidación deseado para el metal y se hace reaccionar por un método convencional con la base de Schiff anteriormente preparada.



El centro metálico, M^{n+} , actúa como ácido de Lewis coordinando las bases de Schiff precisas.

4.3. Síntesis electroquímica

La técnica electroquímica representa uno de los métodos más sencillos y directos de llevar a cabo reacciones de oxidación y de reducción. Mediante dicha técnica, la adición y eliminación de los electrones tiene lugar sin las complicaciones derivadas del empleo de reactivos redox.

La variedad de sistemas experimentales investigados con éxito y la cantidad de productos obtenidos de forma directa por síntesis electroquímica sugieren que tal método

tiene muchas ventajas en la química preparativa; entre estas se encuentra que los metales, como productos de partida, son generalmente estables, se almacenan fácilmente y se emplean en alto grado de pureza. Con esta técnica, así mismo, se obtiene altos rendimientos en términos de consumo del metal.

A pesar de la simplicidad inherente de este método y la gran cantidad de información de que se dispone a partir de estudios polarográficos, así como de otras técnicas, la cantidad de química preparativa llevada a cabo mediante su aplicación no tuvo la extensión que cabría de esperar. Hasta ahora la principal obtención se centra en estudios de tipo corriente - voltaje de 1 a 3 voltios y no en aplicaciones preparativas, aunque el conocimiento de este tipo de datos es de interés a la hora de plantear procesos preparativos en disolventes no acuosos⁴².

Los procesos electroquímicos aplicables en las síntesis estudiadas hasta el momento son fundamentalmente de dos tipos:

En uno de ellos se utilizan electrodos inertes con la única misión de servir como fuente o sumidero de electrones para la oxidación o reducción de las especies presentes en disolución.

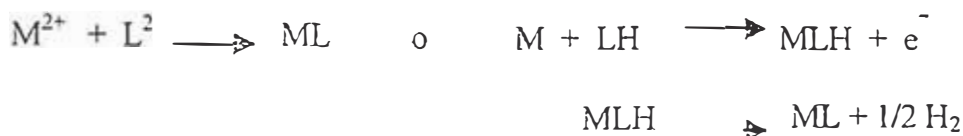
En otro, los electrodos, bien sea el cátodo o el ánodo, además de la misión antes indicada, participan en la reacción junto con las especies existentes en la disolución o generadas durante el proceso de electrólisis.

En este último caso, se dice que las reacciones implican un electrodo consumible, *sacrificial electrode*, con lo que en definitiva, el proceso de síntesis supone utilizar el propio metal como producto de partida. Este hecho tiene cierta relevancia ya que muy pocas síntesis inorgánicas o organometálicas parten del metal, siendo excepciones importantes las síntesis de reactivos de Grignard o el proceso Frankland para la obtención de derivados organometálicos de Zn.

Las reacciones que tienen lugar pueden escribirse como



seguido de:



5. COMPLEJOS METÁLICOS CON TRIAMINAS.

Se ha hecho una revisión bibliográfica de complejos metálicos similares a los que se pretende obtener con ligandos triaminas únicamente o condensados con compuestos carbonílicos y son los que se muestra en la tabla 6

Tabla 6. - *Complejos metálicos con las triaminas utilizadas*

METAL	COMPLEJO	LIGANDO
Cu	$\text{Cu(L)}_2(\text{NO}_3)_2$	L dietilentriamina ⁴³
Cu	$[\text{Cu(L)}_2]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	L = dietilentriamina ⁴⁴
Cr	$\text{Cr}(\text{glygly})(\text{L})\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	L = dietilentriamina, glygly= glicilglicina ⁴⁵
Cr, Co, Rh	$[\text{M}^{\text{III}}\text{LCl}_3]$	L = dietilentriamina ⁴⁶
Ni	$[\text{Ni}(\text{SO}_4)(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$	L = bis-(3-aminopropil)amina ⁴⁷
Ni	$[\text{NiL}(\text{Him})]_n[\text{ClO}_4]_n$	L = dietilentriamina- N'- ácido acético, Him = imidazol ⁴⁸
Cu	$[\text{CuL}]\text{PF}_6$	L = N-Salicilidenedietilentriamina ⁴⁹
Cu, Ni	$[\text{ML}]\text{PF}_6$	L = 2-amino-2'- (acetilacetoininato)dietilamina ²⁸
Cu, Ni	$[\text{ML}]\text{I}$	L = 2-amino-2'- trifluoroacetilacetoininato)dietilamina ²⁸

Pb, Bi, Cd, Ca, Cu Cu	M(H ₅ hbdtta) Cu ₂ (taet)(pmdt) ₂ X ₂ (H ₂ O) _n	H ₅ hbdtta = N,N'-bis-(2-dietilentriamina- N,N''N'''-ácido triacético ⁵⁰ taet = 1,1,2,2-tetraacetiletanodiide, pmdt= N,N,N''N'''pentametildietilentriamina, X = ClO ₄ ⁻ /n=0, NO ₃ ⁻ /n=1,5 ; Cl ⁻ / n=1 ⁵⁰
Ba,Sr,Ca Mg Cu	[ML]X ₂ .xH ₂ O Cu ₂ LX ₄	L = dietilentriamina con 2,6-diacetilpiridina 2:1, X= ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , x=0,1 ⁵¹ L = dietilentriamina con 2,6-diacetilpiridina 2:2, X= ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ ⁵¹
Cu, Ni	M(tfacDPT)	tfac = trifluoroacetilcetona con DPT= bis-(3-aminopropil)amina ⁵²
Cu, Ni	M(tfaDET)PF ₆	tfa = 1,1,1-trifluoropentano-4-diona con DET= dietilentriamina ⁵²
Cu, Ni	M(acacDET)X	acac= acetilacetona con DET= dietilentriamina, X= I ⁻ , PF ₆ ⁻ ⁵²
Ni	[Ni(acpDET)](ClO ₄) ₂	acp = acetilpiridina con DET = dietilentriamina ⁵³
	[Ni(acpDPT)](ClO ₄) ₂	DPT = bis-(3-aminopropil)amina ⁵³
Cd	[Cd(acpDPT)Cl]ClO ₄	acp = acetilpiridina, DPT=bis-(3- aminopropil)amina ⁵³
Cu	[Cu(abaMeDPT)I]I [Cu(abaDPT)I]I [Cu(abaDET)I]I.MeOH	aba = 2-aminobenzaldehido, Me= metil ⁵⁴ con DPT = bis-(3-aminopropil)amina DET = dietilentriamina ⁵⁵
Cu	[Cu(pyaDPT)I]I.MeOH [Cu(pyaMeDPT)I]I.MeOH [Cu(pyaDET)I]I	pya = piridina-2- carboxaldehido con DPT = bis-(3-aminopropil)amina DET = dietilentriamina ⁵⁵
Cu	[Cu(iqaMeDPT)I]I	iqa = 3-formilisoquinolina con DPT = bis-(3-aminopropil)amina ⁵⁶

6. NOMENCLATURA PARA LAS BASES DE SCHIFF PREPARADAS

La nomenclatura de las bases de Schiff y las abreviaturas para estos ligandos se hace tomando en cuenta lo existente. Un ligando preparado por reacción de dos moles de un salicilaldehído con una molécula de diamina, como por ejemplo salicilaldehído y 1,3-trimetilendiimino, y puede ser abreviado como H₂ Saltm (ó H₂ Salpn), donde la parte sal es derivada del salicilaldehído, tm de trimetilendiamina y el H₂ muestra que los dos protones fenólicos están intactos. Con la coordinación dianiónica se pierden estos dos protones, y el ligando es simplemente abreviado Saltm. Otros ligandos pueden ser también nombrados de la misma manera, así tenemos H₂salen; derivadas de salicilaldehído y etilendiamina, y H₂salbt, de salicilaldehído y 1,4-diaminobutano.

En cuanto a las bases preparadas, cuando la amina precursora sea la dietilentriamina y condense con la 2-hidroxiacetofenona, se obtendrá un ligando llamado H₂acfDET (Fig. 11). Conservando acf para la parte de la 2-hidroxiacetofenona y DET para la dietilentriamina, mostrando H₂, su carácter diprótico

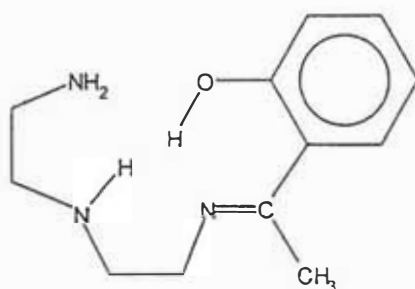


Fig. 11 Ligando tipo H₂acfDET

Cuando la amina precursora sea la Bis(3-aminopropilamina) y condense con la 2-hidroxiacetofenona se obtendrá un ligante llamado H₂acfDPT (Fig.12). Conservando acf para la 2-hidroxiacetofenona y DPT para la triamina, mostrando H₂ su carácter diprótico al igual que el caso anterior.

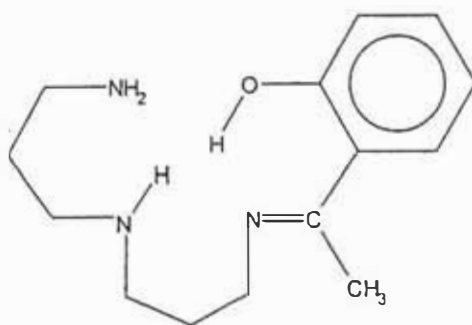


Fig. 12 Ligando tipo H₂acfDPT

II

DESARROLLO

EXPERIMENTAL

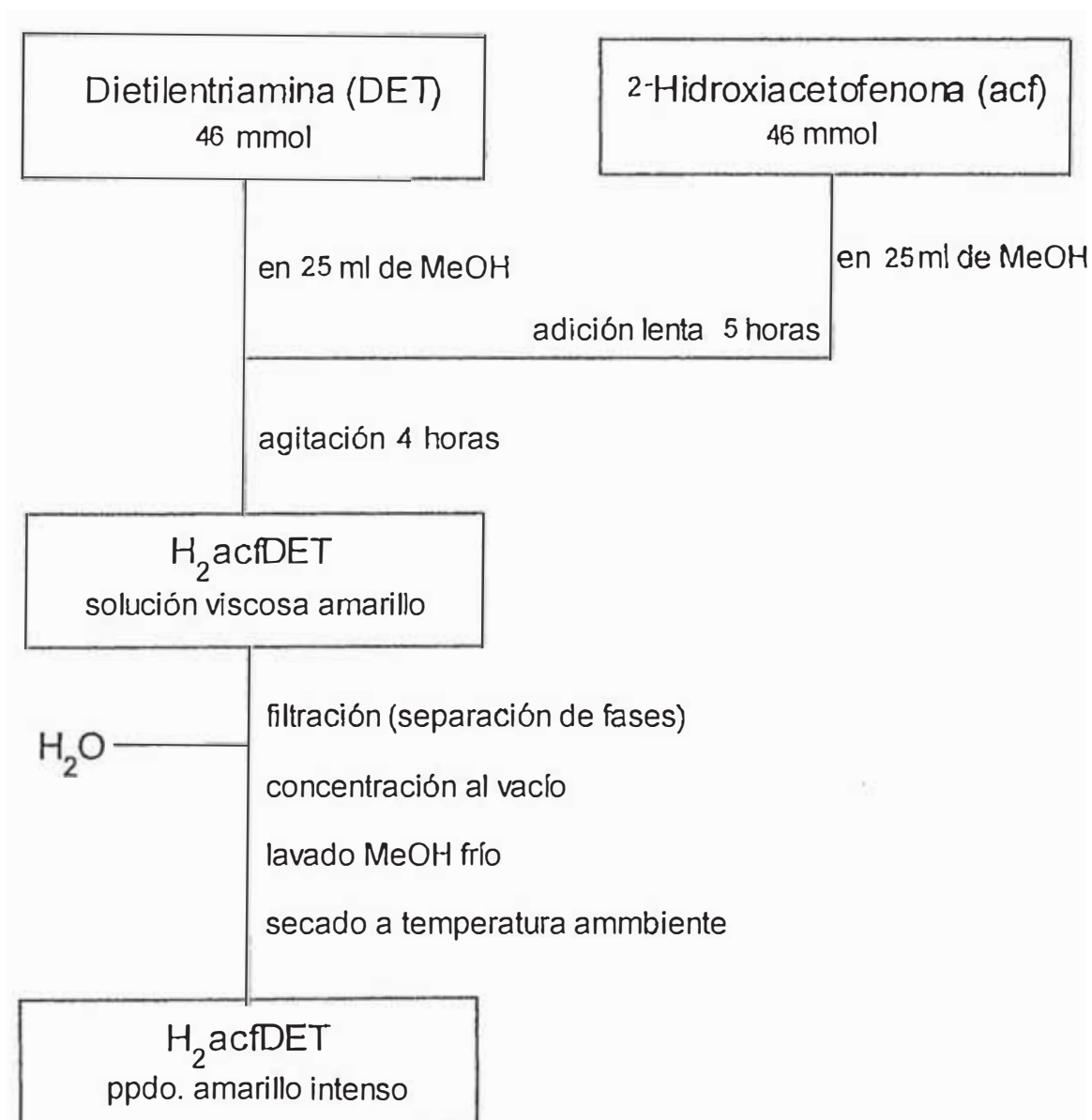
1. SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS

En esta parte experimental se indica como se llevó a cabo la síntesis de los ligandos $H_2acfDET$ y $H_2acfDPT$, siguiendo el método de Costes²³. En 1.1a y en 1.2a se presenta esquemáticamente el método. Se detalla en 1.1b y 1.2b.

Estas síntesis se realizaron en los Laboratorios de Química de la Facultad de Ciencias de la UNI, durante el periodo Agosto 95-Enero 96.

1.1. Síntesis del ligando $H_2acfDET$

1.1.a. Método de síntesis



1.1.b. Descripción del método

A una disolución metanólica de 5 ml (46 mmol) de dietilentriamina se adiciona lentamente y con agitación una disolución de 5.54 ml (46 mmol) de 2-hidroxiacetofenona en el mismo disolvente. Al finalizar la adición después de 5 horas, se tiene una disolución de color amarillo intenso de aspecto aceitoso que se deja en agitación por 4 horas, luego de lo cual se filtra a través de un papel separador de fases, el cual absorberá la pequeña cantidad de agua obtenida de la reacción. Una fracción de la disolución resultante se lleva a la línea de vacío y se concentra hasta la obtención de un sólido de consistencia aceitoso de color amarillo que se lava con MeOH frío, se filtra y seca al ambiente. El resto de la disolución se utilizará para la síntesis de los complejos. El esquema de la síntesis se muestra en la figura 1.

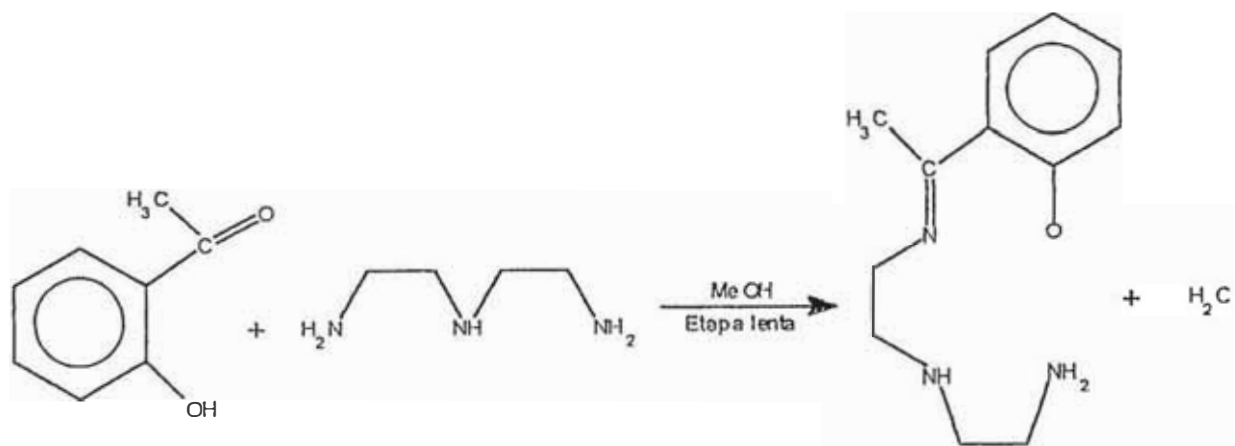
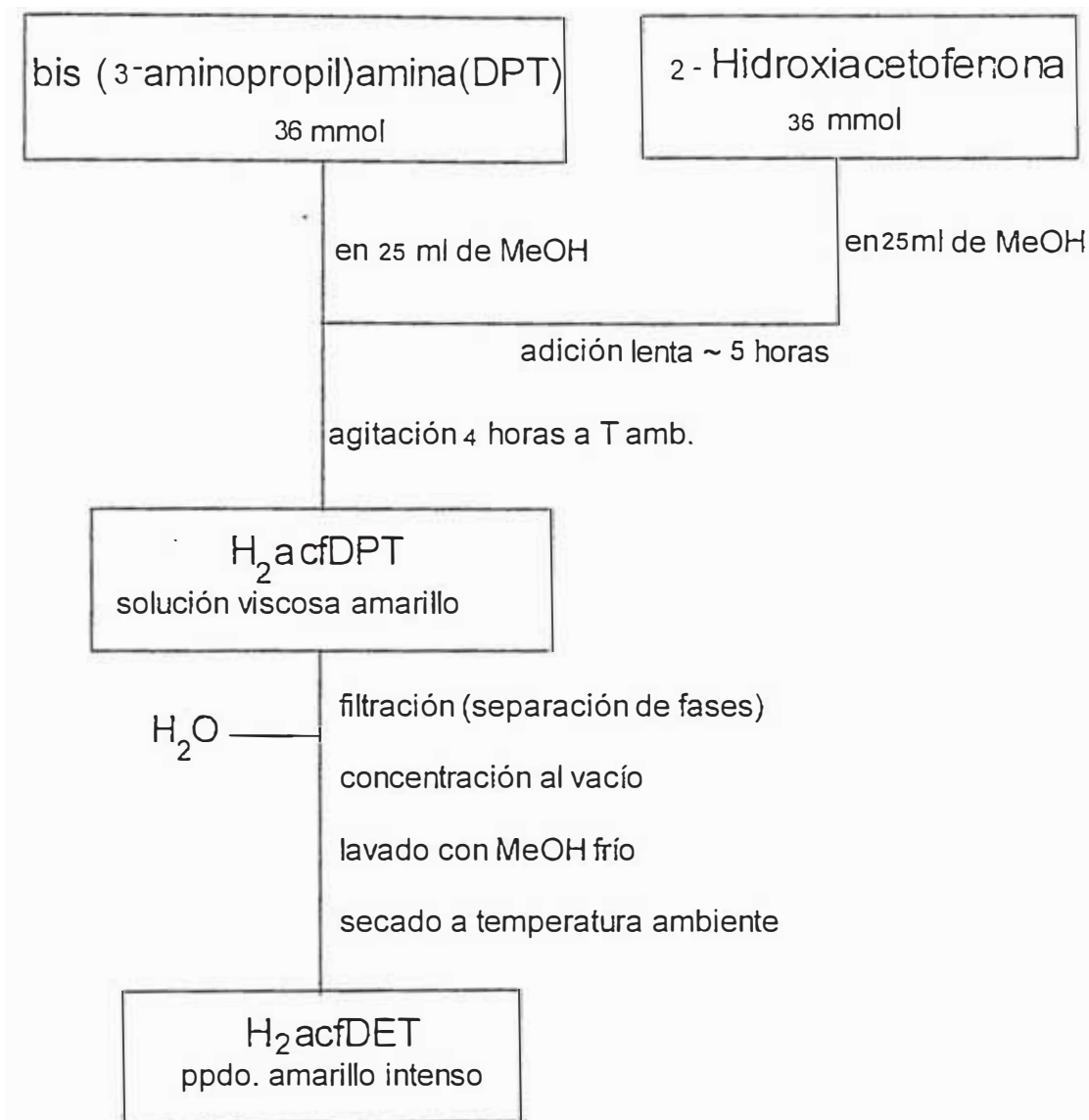


Figura 1

1.2. Síntesis del ligando H₂acfDPT

1.2.a. Método de síntesis



1.2.b. Descripción del método

Se preparan dos soluciones a) una disolución metanólica de 5 ml (36 mmol) de bis(3-aminopropil)amina y b) otra disolución metanólica de 4.3 ml (36 mmol) de 2-hidroxiacetofenona, se adiciona la solución B lentamente y con agitación sobre la solución A. Al finalizar la adición después de 5 horas, se tiene una disolución de color amarillo intenso de aspecto aceitoso que se deja en agitación por 4 horas, luego de lo cual se filtra a través de un papel separador de fases. Una fracción de la disolución resultante se lleva a la línea de vacío y se concentra hasta la obtención de un aceite amarillo, que al cabo de un tiempo al ambiente da un sólido aceitoso amarillo que se lava con MeOH frío, se filtra y seca al ambiente. El resto de la disolución se utilizará para la síntesis de los complejos.

El esquema de la síntesis, aunque ya se indicó en el estudio de los ligandos, se repite aquí más claramente (Fig 2).

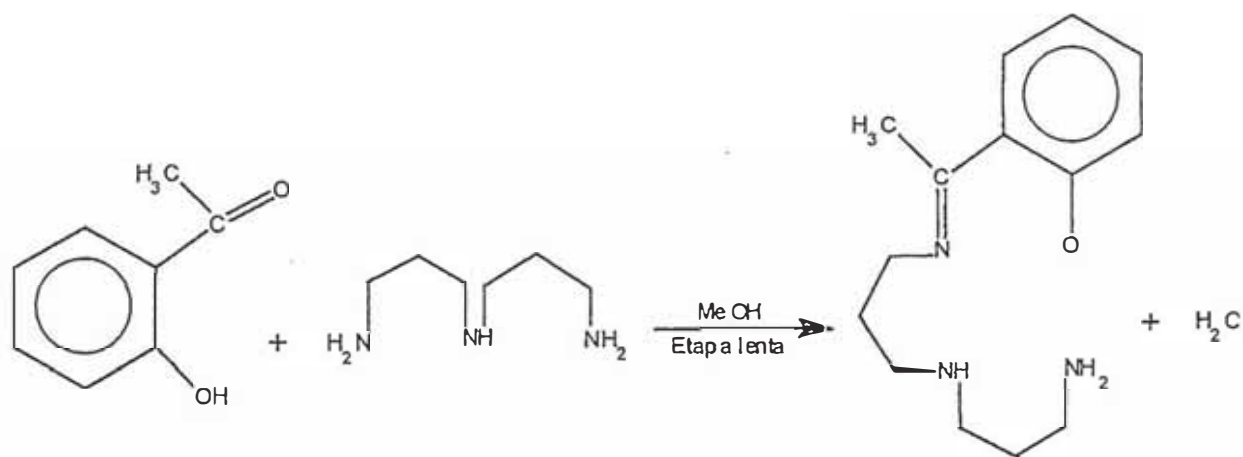


Figura 2

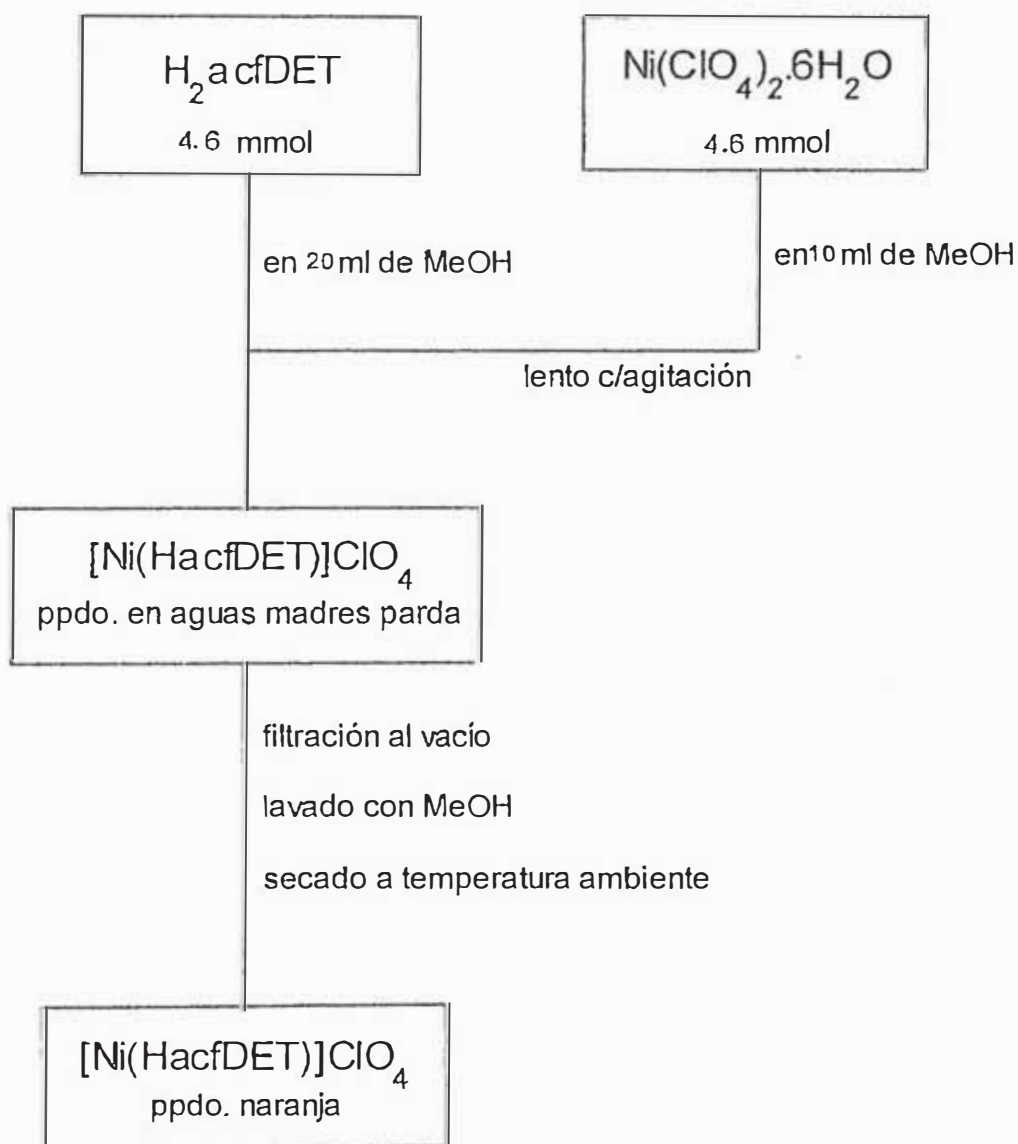
2. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

En esta parte se indica como se lleva a cabo la síntesis de los complejos de cobre (II) y níquel (II), obtenidos con los ligandos anteriores, siguiendo el método de síntesis no template (págs. 30,31). En 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4a se presentan esquemáticamente el método. Se detalla en 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4b acompañado de su reacción.

Estas síntesis se realizaron en los laboratorios de Química de la Facultad de Ciencias de la UNI, durante el periodo agosto 95-enero 96.

2.1. Síntesis del Complejo $[\text{Ni}(\text{HacfDET})]\text{ClO}_4$

2.1.a. Método de síntesis



2.1.a . Descripción del método

A una disolución metanólica de 1.020g (4.6 mmol) de H₂acfDET se le adiciona lentamente y con agitación una disolución de 1.68g (4.6 mmol) de perclorato de níquel (II) hexahidratado en el mismo disolvente, a medida que transcurre la adición la disolución amarillo intenso se va intensificando hasta adquirir un color naranja. Al término de la adición se nota un sólido naranja claro que se filtra, se lava con EtOH y seca al ambiente. De las aguas madres se obtiene también un sólido naranja cuya caracterización corresponde al producto al producto esperado. Del agua de lavado se obtiene después de unos días en reposo a temperatura ambiente un sólido fino de color violeta. El esquema de la síntesis se muestra. en la figura 3.

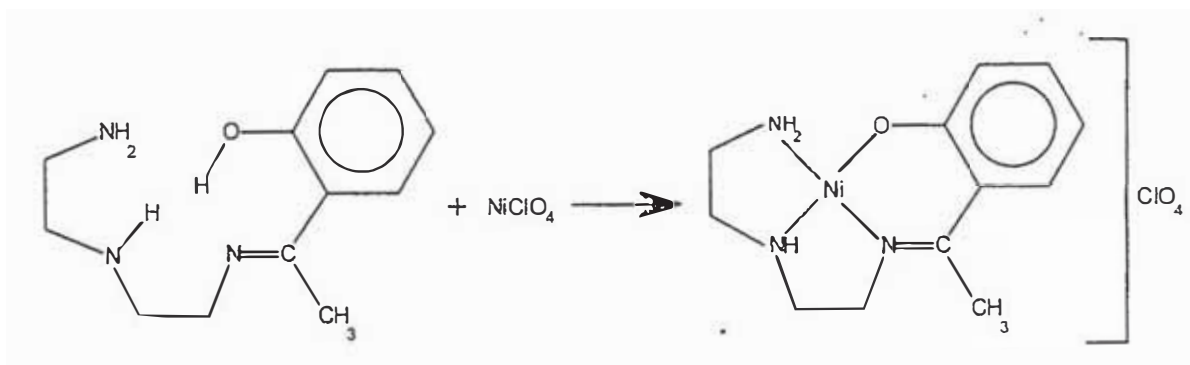
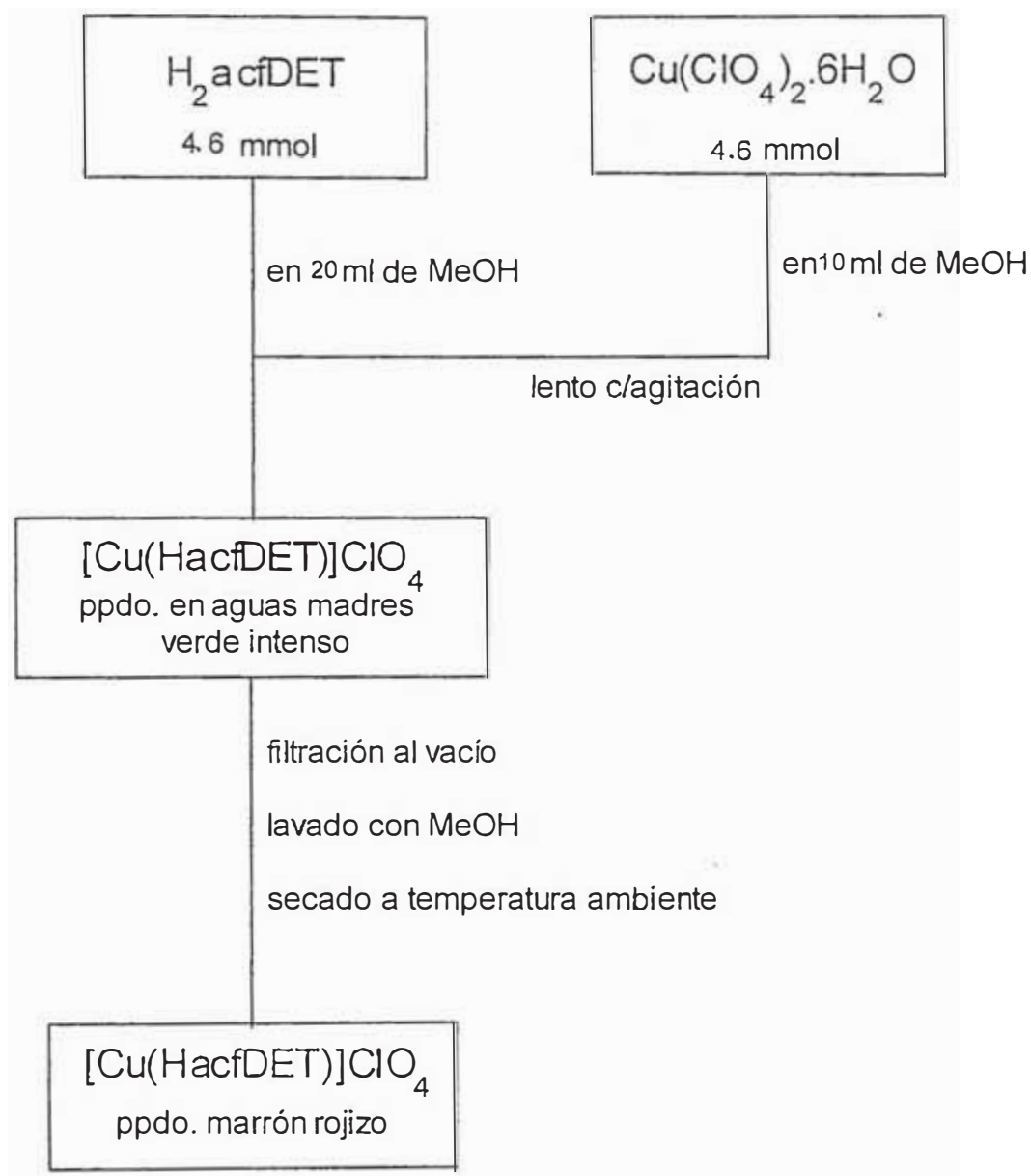


Figura 3

2.2. Síntesis del Complejo $[\text{Cu}(\text{HacfDET})]\text{ClO}_4$

2.2.a. Método de síntesis



2.2.b. Descripción del método

A una disolución metanólica de 1.020g (4.6 mmol) de H₂acfDET se le adiciona lentamente y con agitación una disolución de 1.70g (4.6 mmol) de perclorato de cobre (II) hexahidratado en el mismo disolvente, a medida que transcurre la adición la disolución amarillo intenso va tornándose de color verde, el cual se va intensificando. Al término de la adición se tiene una disolución verde intenso y un sólido fino brillante de color marrón rojizo, que se filtra, se lava con MeOH, se seca al ambiente y se caracteriza. El esquema de la síntesis se muestra en la figura 4.

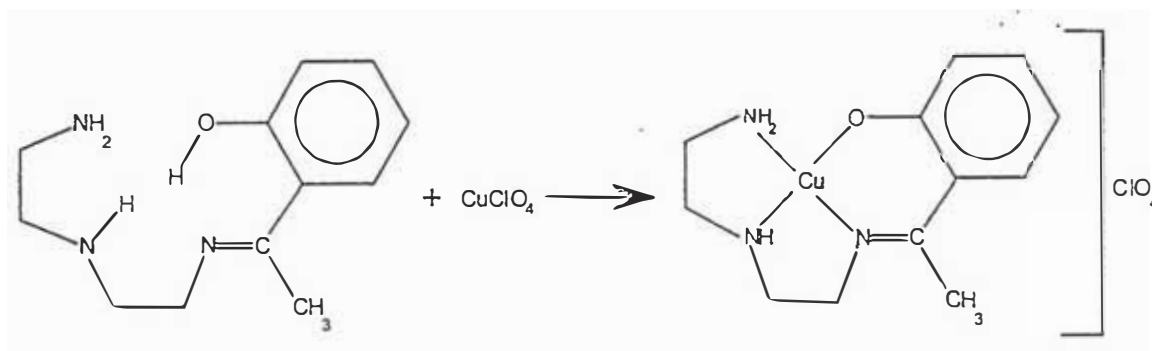
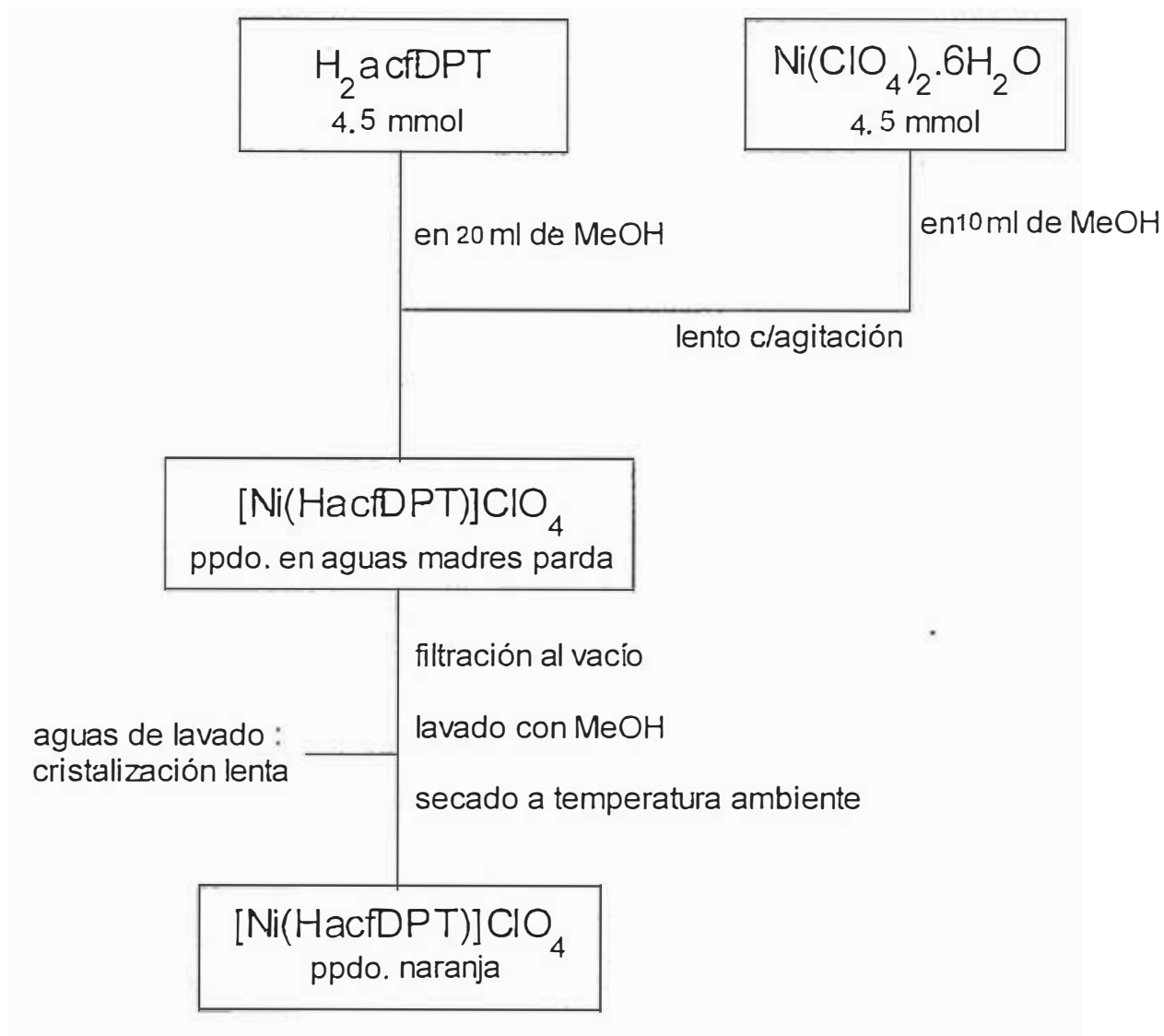


Figura 4

2.3. Síntesis del Complejo $[\text{Ni}(\text{HacfDPT})]\text{ClO}_4$

2.3.a. Método de síntesis



2.3.b. Descripción del método

A una disolución metanólica de 1.122g (4.5 mmol) de H₂acfDPT se le adiciona lentamente y con agitación una disolución de 1.68g (4.6 mmol) de perclorato de níquel (II) hexahidratado en el mismo disolvente, a medida que transcurre la adición la disolución amarillo intenso se va intensificando hasta adquirir un color naranja intenso. Al término de la adición se nota un sólido naranja que se filtra, se lava con EtOH y seca al ambiente. De las aguas madres se obtienen unos cristales de color naranja cuya caracterización corresponde al producto esperado. El esquema de la síntesis se muestra en la figura 5.

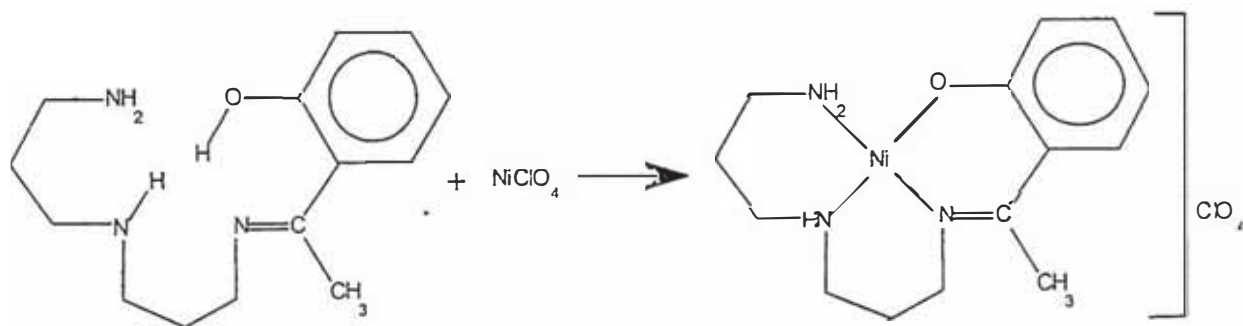
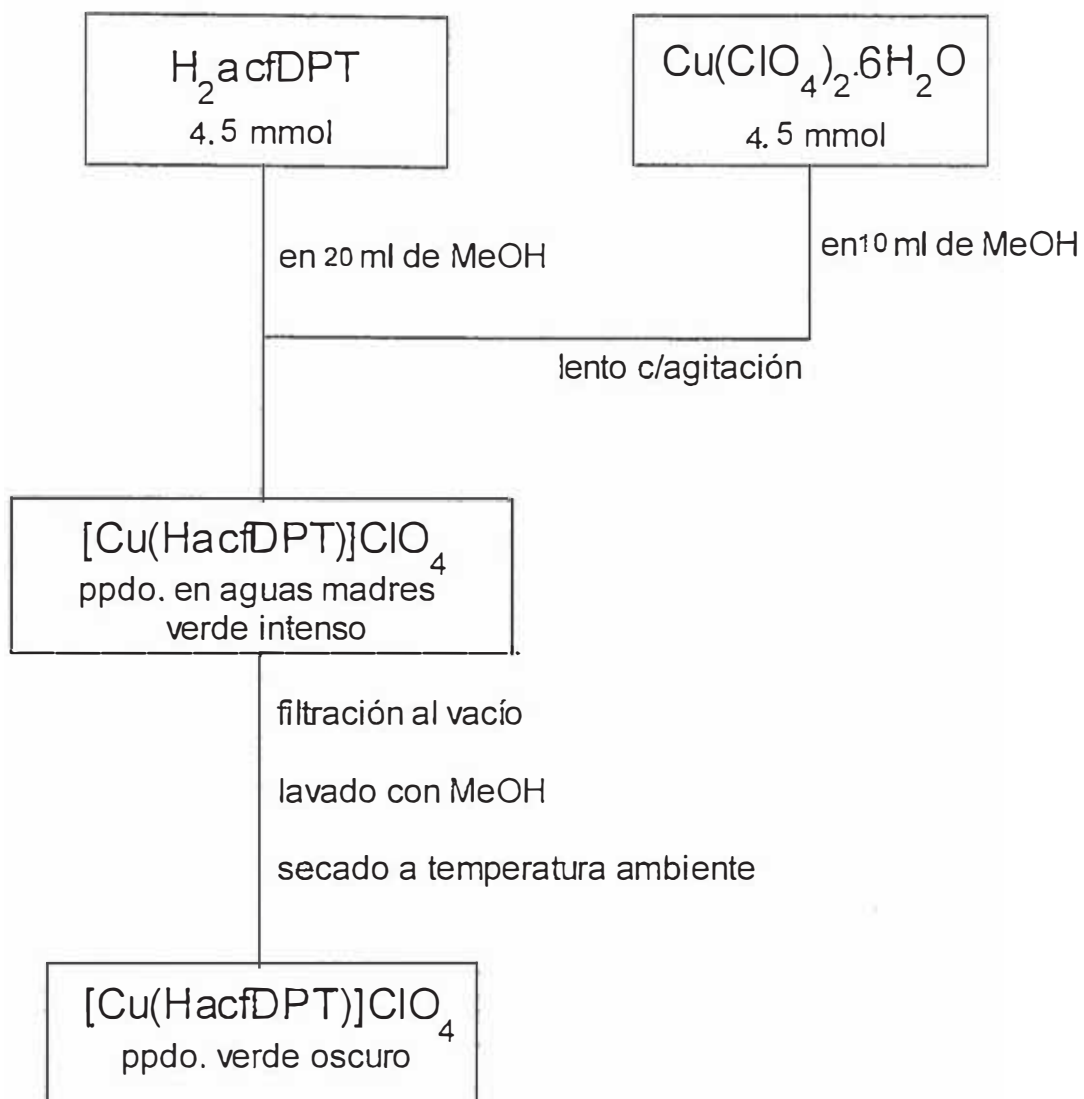


Figura 5

2.4. Síntesis del Complejo $[\text{Cu}(\text{HacfDPT})]\text{ClO}_4$

2.4.a. Método de síntesis



2.4.b. Descripción del método

A una disolución metanólica de 1.122 g (4.5mmol) de H₂acfDPT se le adiciona lentamente y con agitación una disolución de 1.667g (4.5 mmol) de perclorato de cobre (II) hexahidratado en el mismo disolvente, a medida que transcurre la adición la disolución amarillo intenso va tornándose verde, e intensificándose. Al término de la adición se tiene una disolución verde intenso y después de 15 minutos de agitación se tiene un sólido fino brillante de color verde oscuro, que se filtra, se lava con MeOH, se seca a temperatura ambiente y se caracteriza.). El esquema de la síntesis se muestra en la figura 6.

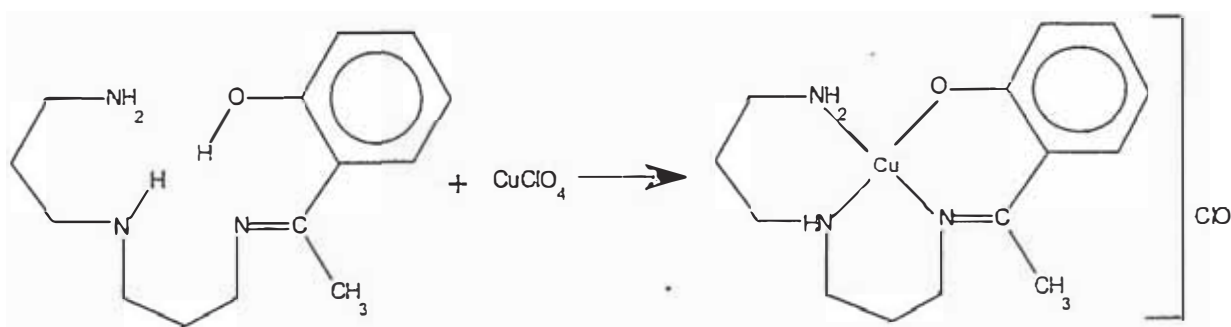


Figura 6

3. CARACTERIZACION FISICA Y ESTRUCTURAL DE LOS LIGANDOS

Estas caracterizaciones se realizaron durante la participación en el Programa de Intercampus AL/E.96 en la Universidad de Santiago de Compostela – España en los meses de febrero-abril de 1996.

3.1. Determinación de puntos de fusión

A. Método de determinación

Se emplea el método general de los tubos capilares. Se introduce una sustancia finamente pulverizada en un tubo capilar cerrado por la parte inferior, se calienta cuidadosamente en un baño de parafina y se observa la fusión. Tan pronto como la sustancia funde se determina la temperatura de fusión en un termómetro graduado sumergido en el baño.

B. Condiciones de trabajo

EQUIPO	Aparato electrothermal o Büchi modelo 510.
LABORATORIO	Laboratorio de Ciencias de la Universidad de Santiago de Compostela - España
OPERADOR	Giovanna Mejía Izarra

3.2. Análisis químico

El objeto del mismo es determinar los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno de los compuestos obtenidos, con el fin de intentar establecer una fórmula empírica teórica que se ajuste con los datos experimentales.

A. Método de determinación

La determinación de C,H y N esta basado en el método cuantitativo de combustión dinámica instantánea.

El método analítico esta basado en la oxidación completa e instantánea (1000-1100°C) de la muestra, que transforma toda la materia orgánica en productos de combustión. Los gases resultantes pasan a través de un horno de reducción (500-650°C) y son conducidos a una columna cromatográfica mediante un gas portador (helio), donde son

separados y, analizados con un detector de conductividad térmica.

Los resultados de cada análisis son presentados en forma de un cromatograma, (anexo 4) cada uno de sus picos comprende un área que es proporcional al contenido de un elemento. Los resultados numéricos son presentados utilizando factores de conversión K, que se determinan analizando un estándar orgánico adecuado de composición elemental conocida.

B. Condiciones de trabajo

EQUIPO Analizador Elemental EA 1108.
LABORATORIO Servicio de análisis de la Universidad de
Santiago de Compostela - España.
OPERADOR Personal de laboratorio.
PESO DE MUESTRA H₂acfDET, 2.865mg. ; H₂acfDPT, 4.127mg.

3.3. Medidas espectrofotométricas en el infrarrojo

A. Espectros de IR

Los espectros se registraron, para las muestras de ligando sometidas a análisis químico, con el objeto de determinar exactamente sus grupos funcionales.

Los espectros se presentan en el anexo 9, espectros.

B. Condiciones de trabajo

EQUIPO Espectrofotómetro, FT-IR Mattson
Instruments 2020.
LABORATORIO Laboratorio de Ciencias de la Universidad de
Santiago de Compostela - España.
RANGO 4000 - 600 cm⁻¹
OPERADOR Giovanna Mejía I.
PESO DE MUESTRA ~1% en KBr

3.4. Medidas espectrofotométricas de resonancia magnética nuclear de hidrógeno

A. Espectros de RMN 1H

Los espectros se registraron, empleando como disolventes cloroformo o dimetilsulfóxido deuterados, para lograr resolución total y con tetrametilsilano como patrón de referencia interna.

Los espectros se presentan en el anexo 9, espectros.

B.: Condiciones de trabajo

EQUIPO	Espectrofotómetro Bruker AC-300
LABORATORIO	Servicios de RMN de la Universidad de Santiago de Compostela - España.
OPERADOR	Personal de laboratorio.
SOLVENTE	DMSO- d_6 y $CDCl_3$

4. CARACTERIZACION FISICA Y ESTRUCTURAL DE LOS COMPLEJOS

Estas caracterizaciones se realizaron durante el programa Intercampus AI/E 96 en los meses de febrero - mayo de 1996, excepto las medidas espectrofotométricas en el UV-Vis y reflectancia que se realizaron en los meses de noviembre - diciembre del mismo año.

4.1. Determinación de puntos de fusión

A. Método de determinación

Se emplea igual que en el caso de los ligandos el método general de los tubos capilares. Se introduce una sustancia finamente pulverizada en un tubo capilar cerrado por la parte inferior, se calienta cuidadosamente en un baño de parafina y se observa la fusión. Tan pronto como la sustancia funde se determina la temperatura de fusión en un termómetro graduado sumergido en el baño.

B. Condiciones de trabajo

EQUIPO	Aparato electrothermal o Büchi modelo 510.
LABORATORIO	Laboratorio de Ciencias de la Universidad de Santiago de Compostela - España
OPERADOR	Giovanna Mejía Izarra
RANGO DE TEMPERATURA	0 - 300 °C
INTERVALO DE TEMPERATURA	0.2°C (cerca al punto de fusión).

4.2. Medidas de conductividad

A. Método de determinación

Se mide la conductancia de soluciones no acuosas de los complejos, por su falta de solubilidad en agua.

B. Condiciones de trabajo

EQUIPO	Conductímetro Crison Micro CM 2200
LABORATORIO	Laboratorio de Ciencias de la Universidad

Santiago de Compostela - España

OPERADOR Giovanna Mejía Izarra
CONCENTRACIÓN 10^{-3} M
SOLVENTE Metanol

4.3. Análisis Químico

El objeto del mismo es determinar los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y metal (cobre o níquel) de los compuestos obtenidos, con el fin de intentar establecer una fórmula empírica teórica que se ajuste con los datos experimentales.

4.3.1. Porcentaje de C, H, N

A. Método de determinación

La determinación de CHN esta basado en el método cuantitativo de combustión dinámica instantánea.

El método analítico es el mismo que el empleado en los ligandos, sólo que esta vez la oxidación completa e instantánea (1000-1100°C) de la muestra, incluye la transformación de la materia inorgánica además de la orgánica en productos de combustión.

Los resultados de cada análisis son presentados en forma de un cromatograma, en El anexo 4.

B. Condiciones de trabajo

EQUIPO Analizador Elemental EA 1108.
LABORATORIO Servicio de análisis de la Universidad de Santiago de Compostela - España.
OPERADOR Personal de laboratorio.
PESO DE MUESTRA [M(HacfDET)], 1.288mg (Ni), 2.365mg (Cu)
[M(HacfDPT)], 2.077mg(Ni), 2.597mg(Cu)

4.3.1. Porcentaje de metal

A. Método de determinación

Se utilizó el método de absorción atómica, preparándose curvas de calibración de disoluciones de níquel o cobre entre 1 - 10 ppm. La muestra fue tratada con soluciones de HNO₃ 1:1.

B. Condiciones de trabajo

EQUIPO Absorción atómica PYE UNICAM (Philips)
modelo SP 9 Computer.

LABORATORIO Servicio de análisis Químicos "Cerquime
S.A". Lima.

OPERADOR Cecilia Gonzales A.

PESO DE MUESTRA 12.5mg (complejos de níquel) y 50mg
(complejos de cobre)

4.4. Medidas de momento magnético

A. Método de determinación

Las medidas se hicieron para muestras pulverizadas de los diferentes complejos a temperatura ambiente, teniendo en cuenta la corrección de las contribuciones diamagnéticas de los ligandos a partir de la constante de Pascal.

B. Condiciones de trabajo

EQUIPO Magnetómetro SQUID superconducting
Quantum Interferometer Device) MPMS

LABORATORIO Laboratorio de Química de Coordinación del
CNRS de Toulouse, Francia.

OPERADOR Personal de laboratorio.

PESO DE MUESTRA [M(HacfDET)], 10.73mg (Ni), 27,19mg (Cu)
[M(HacfDPT)], 14.18mg (Ni), 16.5mg (Cu)

4.5. Medidas espectrofotométricas en el Infrarrojo

A. Espectros de IR

Los espectros se registraron, para las muestras de complejos sometidas a análisis químico, con el objeto de determinar exactamente sus grupos funcionales.

Los espectros se presentan en el anexo 9, espectros.

B. Condiciones de trabajo

EQUIPO Espectrofotómetro FT-IR Mattson
Instruments 2020.
LABORATORIO Laboratorio de Ciencias de la Universidad de
Santiago de Compostela - España.
OPERADOR Giovanna Mejía I.
RANGO 4000 - 600 cm⁻¹
PESO DE MUESTRA ~1% en KBr

4.6. Medidas espectrofotométricas en el ultravioleta-visible

4.6.1. Medidas en la región visible

A. Espectros visibles

Estas medidas se realizaron para disoluciones 10⁻³ M de los complejos en distintos disolventes coordinantes como metanol y piridina principalmente y dimetilformamida o acetona en algunos casos, con el objeto de estudiar la variación en su número de coordinación.

Los espectros se muestran en el anexo 5.

B. Condiciones de trabajo

EQUIPO	Espectrofotometro Kontron Uvicon 860.
LABORATORIO	Laboratorio de Ciencias de la Universidad de Santiago de Compostela - España.
OPERADOR	Giovanna Mejía I.
RANGO	800 - 400 nm.
CONCENTRACION	$10^{-3}M$
SOLVENTES	[M(HacfDET)] Py(Ni,Cu), DMF(Cu) CH ₃ OH(Ni,Cu), (CH ₃) ₂ CO (Ni) [M(HacfDPT)] Py(Ni,Cu), DMF(Cu), CH ₃ OH(Ni,Cu), (CH ₃) ₂ CO (Ni)

4.6.2. Medidas en la región UV- Vis

A. Espectros UV-Vis

Estas medidas se realizaron en solventes no coordinantes como diclorometano y cloroformo, para disoluciones en los que no se toma en cuenta la concentración por razones de solubilidad. Esta tiene como el objeto determinar la verdadera geometría de cada uno de los complejos.

Los espectros se muestran en el anexo 5.

C. Condiciones de trabajo

EQUIPO	Espectrofotometro Hewlett Packard 8453 A, con arreglo de diodos de haz simple.
LABORATORIO	Laboratorios de la Compañía Pacocha, Lima.
OPERADOR	Ana Valderrama N.
RANGO	900-200nm .
SOLVENTES	[M(HacfDET)], CHCl ₃ (Ni), CH ₂ Cl ₂ (Cu) [M(HacfDPT)], CHCl ₃ (Ni , Cu)

4.7. Medidas de reflectancia

A. Espectro de reflectancia

Esta medida se hizo para un único complejo el [Cu(HacfDET)] ClO₄ por su falta de solubilidad en solventes no coordinantes. El espectro de absorción producto de esta medida se muestra en el anexo 5.

B. Condiciones de trabajo

EQUIPO	Espectrofotómetro de reflectancia RF
LABORATORIO	Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería
LONGITUD DE ONDA	800-350 nm.
RANGO DE TRANSMITANCIA	0.1 - 0.5 %T
OPERADOR	Mónica Gómez.
MUESTRA	Pastilla del complejo [Cu(HacfDET)] a 100%

4.8. Medidas espectrofotométricas de resonancia magnética nuclear de hidrógeno

A. Espectros de RMN ¹H

Los espectros se registraron para los complejos de níquel, empleando como disolvente dimetilsulfoxido y tetrametilsilano como patrón de referencia interna.

Los espectros se presentan en el anexo 9, espectros.

B. Condiciones de trabajo

EQUIPO	Espectrofotómetro Bruker AC-300
LABORATORIO	Servicios de RMN de la Universidad de Santiago de Compostela - España.
OPERADOR	Personal de laboratorio.
SOLVENTE	DMSO-d ₆

III

RESULTADOS Y DISCUSION

1.SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS LIGANDOS

1.1. SINTESIS DE LOS LIGANDOS

En el presente trabajo se prepara, tal como se indica en el desarrollo experimental, fundamentalmente dos tipos de ligandos tetradentados asimétricos con átomos dadores nitrógeno y oxígeno generando un entorno N_3O , derivados de la condensación 1 : 1 de la 2-hidroxiacetofenona con la dietilentriamina ($H_2acfDET$) y bis(3-aminopropil)amina ($H_2acfDPT$).

Estos ligandos, derivados de la 2-hidroxiacetofenona fueron preparados por el método de Costes⁴⁵, dada la tendencia que tienen las aminas de formar bases de Schiff simétricas al reaccionar con compuestos carbonílicos, cualquiera sea la proporción de los 2 reactivos. Para reducir esta tendencia se adiciona lentamente y con agitación la cetona sobre la amina ambas a baja concentración o en "condiciones de dilución" en metanol conservándose el sistema en atmósfera inerte (corriente de argón) y a temperatura baja, lo que induce una reacción en la relación molar 1:1 dejando un grupo amina primaria terminal sin reaccionar y dispuesta para reacciones subsecuentes.

1.2. CARACTERISTICAS FISICAS Y SOLUBILIDAD

Los ligandos $H_2acfDET$ y $H_2acfDPT$ son aceites amarillos en solución, al concentrarlos en la línea de vacío resultan en sólidos amarillos que no pueden ser recristalizados debido a la labilidad frente a la hidrólisis y a un posible reordenamiento del ligando hacia el ligando tipo simétrico.

Estos ligandos en forma de líquidos viscosos se descomponen lentamente a temperatura ambiente, sin embargo pueden ser conservados por algunos días en refrigeración y en atmósfera de argón, sin ningún aparente signo de descomposición, que se nota al cabo de 1 mes con un cambio de color de la disolución. En forma de sólidos amarillos resultan estables al aire y a la luz.

A. Puntos de fusión

Los resultados de los puntos de fusión de estos ligandos se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1. - Puntos de fusión de los ligandos y sus triaminas

<u>Compuesto</u>	<u>Pf (°C)</u>
DET	- 35
H ₂ acfDET	83
DPT	- 14
H ₂ acfDPT	145

Los puntos de fusión de estos ligandos guardan relación con las aminas precursoras, pues al aumentar la longitud de la cadena metilénica (2, dietilentriamina DET < 3, bis(3-aminopropil)amina DPT) aumenta el punto de fusión (H₂acfDET 83 °C y H₂acfDPT 145 °C).

B. Solubilidad

Los resultados de la solubilidad de estos ligandos se encuentran en la tabla 2. El criterio empleado fue considerar solubles a los que se disolvían pero necesitan tiempo y agitación, poco solubles a los que se disolvieron parcialmente, e insolubles a los que no sufrieron alteración.

Tabla 2. - Solubilidad de los ligandos en distintos disolventes

Compuesto	H ₂ O	HCON(CH ₃) ₂	CH ₃ CN	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	CHCl ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O
	78.5*	36.7	36.2	32.6	20.7	4.7	4.3
HacfDET	I	S	S	S	S	S	PS
HacfDPT	I	S	S	S	S	S	I

* Constante dieléctrica, ϵ a 25 °C

En cuanto a la solubilidad, son solubles en disolventes orgánicos polares, como dimetilformamida, acetonitrilo, metanol, acetona e insolubles en agua y en éter etílico.

1.3. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

La identificación de estos ligandos se realizó mediante análisis químico y espectroscopías IR y RMN ^1H .

C. Análisis Químico

Los resultados de porcentajes de C, H, N se encuentran en la tabla 3.

Tabla 3. - Resultados analíticos de los compuestos preparados

Compuesto	% N	% C	% H	Color
H ₂ acfDET	15.9 (18.0)*	54.5 (56.1)	8.2 (8.6)	Amarillo intenso
H ₂ acfDPT	15.9 (16.8)	55.7 (57.4)	8.4 (8.7)	Amarillo intenso

*Porcentaje teórico

En el análisis elemental resultan valores de composición química que señalan hacia una probable mezcla de los ligandos con predominio del asimétrico.

D. Espectroscopia IR

Del espectro IR de estos ligandos (Anexo5, figs. 5,8) es posible la asignación de sus frecuencias características, (Tabla 4), que los identifican como bases de Schiff. Las bandas principales que determinan la existencia de un grupo funcional en ambos ligandos corresponden a frecuencias muy similares, ya que la única diferencia entre los ligandos es la longitud de la cadena metilénica de la triamina que lo forma.

Tabla 4. - Bandas IR más significativas de los compuestos preparados

Compuesto	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta_{\perp}(\text{C-H})$
H ₂ acfDET	3460f,a	3400f	2900-2830d	1615mf	1604mf	1576f	1442m	757m
H ₂ acfDPT	3500f,a	3400f	2941-2850d	1615mf	1612mf	1559f	1437f	764m

mf= muy fuerte; f= fuerte; m= media; d= débil; a= ancha

Las principales bandas observadas para estos ligandos son:

1. - Una banda ancha e intensa a $3500 - 3400 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda es el resultado de la superposición de dos modos de vibración de tensión muy importantes implicados en la coordinación de los ligandos. Esta banda corresponde al modo de tensión $\nu(\text{O-H})$ que aparece como una banda ancha e intensa que se superpone con el modo $\nu(\text{N-H})$ la cual es menos intensa, debido a que los enlaces NH son menos polares.

2. - Bandas de escasa intensidad a 2900 y 2830 cm^{-1} para el ligando H_2acfDET y a 2941 y 2850 cm^{-1} para el ligando H_2acfDPT . Estas bandas son el resultado de las vibraciones de grupo CH_2 , $\nu(\text{CH}_2)$ que involucra dos bandas características, correspondientes a las vibraciones asimétricas y simétricas de los átomos de hidrógeno.

3. - Tres bandas muy fuertes en el intervalo de frecuencia de $1615 - 1500 \text{ cm}^{-1}$. Estas bandas son el resultado de varios modos de vibración muy importantes de algunos grupos funcionales que participan en la coordinación de los ligandos y uno que indica la presencia de una amina terminal propia de un ligando asimétrico. Estos son los grupos funcionales C=N , NH_2 y C=C que tienen sus bandas características tan cercanas que una asignación concreta es difícil. Característicamente son ⁵⁷⁻⁶⁰ :

- Un modo $\nu(\text{C=N})$ del grupo imino de la parte de la 2-hidroxiacetofenona resultado de la condensación de su grupo carbonílico y la amina de la triamina. La asignación de la banda de vibración $\nu(\text{C=N})$ no es precisa por dos razones: (a) Tanto la intensidad como la posición de dicha banda varía notablemente a causa del entorno del grupo C=N ; (b) La banda puede aparecer solapada por otras bandas, como, las correspondientes a la vibración $\nu(\text{C=C})$ de anillos aromáticos de las que se diferencian por la intensidad, pues la absorción del modo $\nu\text{C=N}$ es más intensa debido a su mayor momento dipolar.

En iminas monoconjugadas Ar-CH=NR , la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo azometina se encuentra en el intervalo de frecuencias $1656 - 1624 \text{ cm}^{-1}$, mientras que si la imina es diconjugada, dicha banda se desplaza a números de onda inferiores a causa de la conjugación aromática $1631-1613 \text{ cm}^{-1}$.

- Un modo $\nu(\text{C}=\text{C})$ del anillo bencénico de la 2-hidroxiacetofenona con una absorción de intensidad variable que aparece en el mismo intervalo de frecuencia de $\nu(\text{C}=\text{N})$ a $1690 - 16635 \text{ cm}^{-1}$ y disminuye en enlaces conjugados.
- Un modo $\delta(\text{NH}_2)$ de una amina terminal, sugiere la presencia del ligando asimétrico con sólo un grupo amina primaria condensada. Este modo vibracional generalmente es encontrado en la región de $1550 - 1660 \text{ cm}^{-1}$ como una banda de intensidad media.

Según lo anterior:

En el ligando H_2acfDET los modos $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$ son bandas solapadas a 1615 y 1604 cm^{-1} respectivamente. El modo $\delta(\text{NH}_2)$ aparece rodeado de otras bandas de intensidad baja a 1576 cm^{-1} como una banda de intensidad media.

En el ligando H_2acfDPT los modos $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$ también aparecen solapados como dos bandas intensas situadas a 1615 y 1612 cm^{-1} respectivamente. El modo $\delta(\text{NH}_2)$ aparece a 1559 cm^{-1} como una banda de intensidad media rodeado de otras bandas de baja intensidad.

4. - Una banda media centrada a una frecuencia de 1442 cm^{-1} para el ligando H_2acfDET y a 1437 cm^{-1} para el ligando H_2acfDPT . Esta banda es asignada a un modo vibracional de deformación del grupo CH_2 , $\delta(\text{CH}_2)$ de la parte de la triamina. El $\delta(\text{CH}_2)$ es esperado para todos los etanos 1,2-disustituídos en la región $1500 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, encontrándose para la dietilentriamina libre a $1450 \text{ cm}^{-1(58)}$.

5. - Una banda media próxima a 760 cm^{-1} para ambos ligandos. Esta banda es asignada a los modos de deformación fuera del plano $\delta_{\perp}(\text{C}-\text{H})$ del grupo CH_2 de la parte de la triamina.

E. Espectroscopia RMN ¹H

E.1. Ligando H₂acfDET

Los datos de este ligando se encuentran en la tabla 5, mostrada a continuación,

Tabla 5a. - Desplazamiento químico ¹H relativo al TMS (ppm)

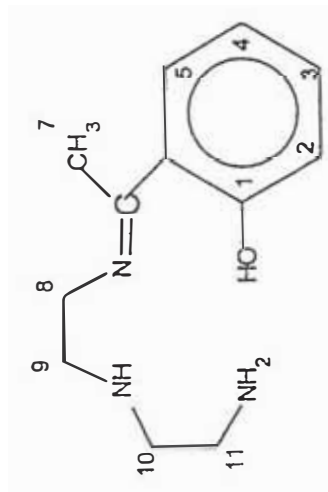
Compuesto	H(5)	H(3)	H(2)	H(4)	H(7)	H(8)	H(11)	H(9)	H(10)	H(NH ₂)	H(NH)	H(OH)
acf	7.8 _d	7.45 _t	6.9 _m	2.6 _s	2.65 _t	2.8 _t	1.2 _s					
DET												
H ₂ acfDET ^a	7.65 _d	7.25 _t	6.7 _m	2.35 _s	3.65 _t	2.9 _t	2.6	2.85 _t				
^b DMSO(sólido)	7.35 _d	7.0 _t	6.4 _m	2.1 _s	3.45	2.8	2.4 _m	2.6 _m		1.55 _s		16.25 _a
^c CDCl ₃ (sólido)	7.3 _d	7.4 _t	6.8 _m	6.95 _t	2.35 _s	3.7 _t	2.7 _m	3.1 _m	2.8 _m	1.55 _a		

m=multiplete; t=triplete; d=doblete; s=singlete; a=ancho

^a Espectro en DMSO del ligando en su forma de aceite en síntesis metanólica

^b Espectro en DMSO del ligando sólido

^c Espectro en CDCl₃ del ligando sólido



Los espectros de RMN ^1H (anexo 5, figs.11a-c) y las señales observadas confirman la asimetría de este ligando.

Los datos de RMN del ligando H_2acfDET se obtienen de tres formas para lograr resolución total, considerando los desplazamientos de los ligandos en diferentes solventes.

Los espectros muestran la simultánea ocurrencia de dos grupos de señales, atribuibles al compuesto carbonílico, 2-hidroxiacetofenona (acf) y también a la segunda mitad del ligando correspondiente a la triamina (DET).

Las principales señales observadas son:

i) Caso a

El espectro del ligando en forma de aceite en DMSO-d_6 (Anexo5, Fig.11a) se registra en el rango de 1-12 ppm y se observa una buena resolución de las señales, apareciendo más separadas. Estas son:

1. - Una única señal a 8.3 ppm que escapa a cualquier asignación dentro de la estructura del ligando. Este singulete es característico de un hidrógeno imínico, posiblemente de un resto de salicilaldehído en la 2-hidroxiacetofenona utilizada y que se encontraría en exceso en la forma aceitosa del ligando.

2. - Un grupo de señales entre 7.65 - 6.7 ppm asignada a los hidrógenos del anillo bencénico de la parte de la 2-hidroxiacetofenona⁶⁷, según:

- Un doblete a 7.65 ppm que corresponde al hidrógeno H(5) en posición orto a la imina, aparece como un doblete a causa del acoplamiento del hidrógeno en posición meta.
- Un triplete a 7.25 ppm que corresponde al hidrógeno H(3) en posición para a la imina, resulta un triplete a causa del acoplamiento de los hidrógenos en posición meta.
- Un multiplete a 6.7 ppm que corresponde al solapamiento de las señales de los hidrógenos H(2) y H(4) en posición meta.

Las señales de estos protones anulares de la 2-hidroxiacetofenona se encuentran a campo bajo por desprotección a causa del efecto de la corriente anular. Asimismo el protón en posición orto se desplaza ligeramente hacia un campo más bajo debido al efecto de desprotección adicional del grupo imino C=N (desapantallamiento anisotrópico del enlace C=N)⁶⁸ (figura 1).

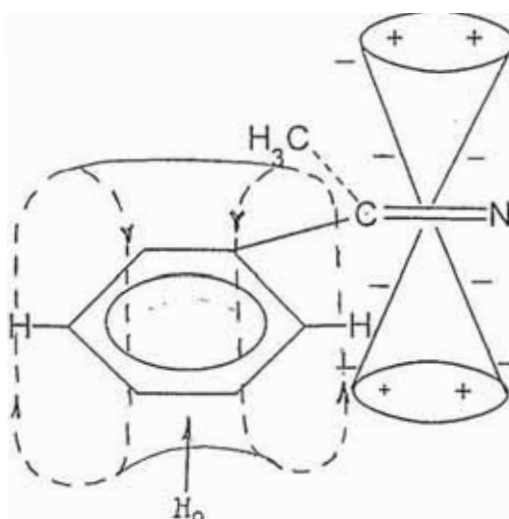


Figura 1. - Efectos de la corriente anular y zonas de protección (+) y desprotección del doble enlace C=N

Las diferencia en posiciones es consecuencia de la desigual distribución de densidad electrónica alrededor de cada protón, por efectos de resonancia. Una mayor densidad electrónica (posición meta) mueve la absorción protónica hacia un campo más alto y la menor densidad electrónica (posición orto y para) mueve la absorción hacia un campo más bajo, por lo que los protones en posición meta a la imina se encuentran a menor desplazamiento y los protones en posición orto y para se encuentran a desplazamiento mayor, siendo el desplazamiento para el protón orto mucho mayor por desapantallamiento anisotrópico adicional del grupo imina como se vio anteriormente.

3. - Un singlete a 2.35 ppm que corresponde al grupo -CH₃ de la 2-hidroxiacetofenona, sin acoplamiento de otros protones vecinos. Este es un valor relativamente alto, debido a que dichos protones caen en la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace C=N.

4. - Un grupo de señales entre 3.65 - 2.6 ppm asignados a los grupos metileno $-CH_2$ de la parte de la triamina, según:

- Un triplete a 3.65 ppm asignado a los hidrógenos H(8) de un grupo $-CH_2$ resultado del acoplamiento con los hidrógenos de otro grupo $-CH_2$, ubicado a campo más bajo a consecuencia de su posición adyacente al grupo imina.
- Un triplete a 2.9 ppm asignado a los hidrógenos H(9) de un grupo $-CH_2$ resultado del acoplamiento con los hidrógenos de otro grupo $-CH_2$ e influenciada su posición por encontrarse adyacente al grupo $-NH-$ y su cercanía al grupo imina.
Un triplete a 2.85 ppm asignado a los hidrógenos H(10) de un grupo $-CH_2$ adyacente al grupo $-NH-$ y lejos de la influencia del grupo imina.
- Una señal a 2.6 ppm donde no se observa claramente su desdoblamiento como triplete como correspondería a los hidrógenos H₁₁ de un grupo $-CH_2$ adyacente al grupo $-NH_2$.

5. - Un singlete intenso a 3.4 ppm correspondiente al H_2O del disolvente deuterado $DMSO-d_6$ y al metanol utilizado en la síntesis del ligando. Una señal adicional característica del disolvente deuterado se encuentra a 2.5 ppm.

En este espectro no es posible observar señales asignables a los hidrógenos de los grupos $-NH$ y $-NH_2$ que aparecen a campos altos, ya que estas se presentan generalmente como bandas muy anchas difícilmente evidenciables debido a la interacción con el momento eléctrico cuadripolar del nitrógeno⁶⁸.

ii) Caso b

El espectro de la disolución del ligando sólido en $DMSO-d_6$ (Anexo5, Fig.11b) se registra en el rango de -1 - 19 ppm. En general se observan las mismas señales que el caso anterior, sólo que sufren un ligero cambio en la posición de desplazamiento entre 0.1-0.3 ppm hacia campos más altos como consecuencia de un cambio en la concentración.

El mayor rango de desplazamiento permite observar 2 señales adicionales importantes:

1. - Una señal ancha a ~16.2 ppm, asignada al protón fenólico de la parte de la 2-hidroxiacetofenona. La señal de este protón aparece como una señal ancha debido a los intercambios con protones del disolvente por su labilidad. Un factor adicional es la presencia de un equilibrio imina - amina (figura 2) donde al igual que el equilibrio ceto - enol se produce un intercambio lento, del protón por lo cual su señal se presenta amplia, no observable en algunos casos⁶⁹.

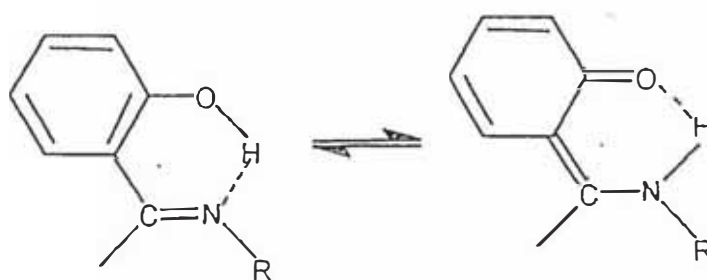


Figura 2

La absorción de este protón es a campo bastante más bajo de lo esperado para la 2-hidroxiacetofenona libre (~12.05), debido a un enlace de hidrógeno intramolecular con la imina en posición orto y a esto se suma el fuerte enlace de hidrógeno con el solvente (figura 3).

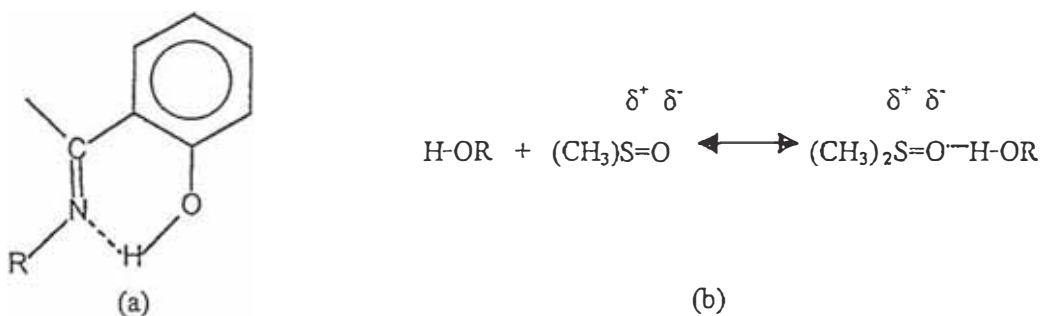


Figura 3. - Interacciones del protón fenólico (a)intramolecular (b)solvente

2. - Una pequeña señal a ~1.55 ppm, asignada a los hidrógenos enlazados al nitrógeno del grupo -NH₂, que generalmente aparecen entre 0.6 - 1.6 ppm⁵⁷.

iii) Caso c

El espectro de la disolución del ligando sólido en CDCl₃ (Anexo 5, Fig.11c) muestra señales sólo en el rango de 1 - 8 ppm.

En general se observa el mismo grupo de señales que en los casos anteriores, una correspondiente a la parte de la 2-hidroxiacetofenona y otra a la parte de la triamina que aparece con un mayor acoplamiento a causa de los spin protónicos vecinos. No obstante puede hacerse su asignación atendiendo a las curvas de integración de cada señal. Estas señales sufren un ligero cambio en la posición de desplazamiento hacia campos ligeramente más bajos, como consecuencia del cambio de solvente o posiblemente a un mayor enlazamiento de hidrógeno intramolecular que favorecería una conformación más cerrada.

Como datos de RMN ¹H más destacables en este solvente, diferentes a los casos anteriores tenemos:

1. - El grupo de señales correspondientes a los grupos metileno -CH₂ de la parte de la triamina, aparecen más desdobladas como consecuencia de un mayor acoplamiento, según:

- Un triplete a 3.7 ppm signado al hidrógeno H(8) del grupo -CH₂. La estructura triplete resulta sólo de un acoplamiento vecinal con los hidrógenos del grupo -CH₂ adyacente y su posición a campo más bajo por encontrarse adyacente al grupo imino.
- Un multiplete a 2.7 ppm asignado al hidrógeno H(11) del grupo -CH₂, resultado de un acoplamiento vecinal con los hidrógenos del grupo -CH₂ más un acoplamiento con los hidrógenos del grupo -NH₂ de la amina primaria adyacentes.
- Multipletes a 3.1 y 2.8 ppm asignados a los hidrógenos H(9) y H(10) respectivamente de grupos -CH₂, resultado de un acoplamiento vecinal con los

hidrógenos de un grupo $-CH_2$ más un acoplamiento vecinal con un hidrógeno de la enamina NH.

2. - Una señal ancha a 1.55 ppm correspondiente al grupo $-NH_2$, aparece solapada con la señal del agua del disolvente, por lo que tiene una intensidad mayor. Es posible su asignación según la curva de integración.

3. - Señales del disolvente a ~ 7.3 ppm y otra a 1.55 ppm, la cual se solapa con la señal del grupo $-NH_2$.

En resumen de este estudio de los espectros RMN 1H , se puede decir:

Los espectros muestran la simultánea ocurrencia de dos grupos de señales, atribuibles por una parte al compuesto carbonílico 2-hidroxiacetofenona (acf) y por otra a la segunda mitad del ligando correspondiente a la triamina (DET), donde se nota la presencia del grupo $-NH_2$ indicando la presencia de una amina primaria terminal sin reaccionar, propia de un ligando asimétrico.

E.2. Ligando H₂acfDPT

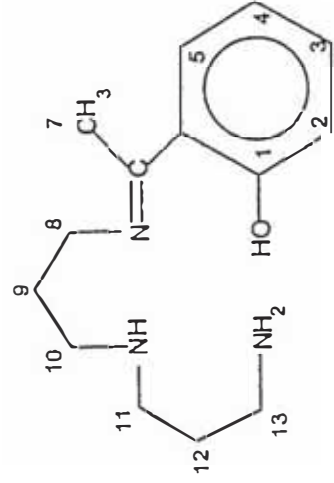
Los datos de RMN 1H del ligando H₂acfDPT se muestran en la tabla 5b, su espectro (anexo 5, figs.13a-b) se registra en dos disolventes el $CDCl_3$ y El DMSO- d_6 para obtener una mejor resolución.

Al igual que el ligando anterior, éste ligando también muestra dos señales simultáneas atribuibles al compuesto carbonílico, 2-hidroxiacetofenona (acf) y a la segunda mitad del ligando correspondiente a la triamina, bis(3-aminopropil)amina (DPT).

Tabla 5b. - Desplazamiento químico ^1H relativo al TMS (ppm)

Compuesto	H(5)	H(3)	H(2)	H(4)	H(7)	H(8)	H(13)	H(9)	H(12)	H(10)	H(11)	H(NH ₂)	H(NH)	H(OH)
acf	7.8 _d	7.45 _t	6.9 _m	2.6 _s										12.05 _s
DPT						2.65 _t		1.6 _q		2.75 _t	1.05 _s			
H ₂ acfdPT	7.6 _d	7.25 _t	6.75 _m	2.35 _s	3.6 _t	1.8	1.5 _q			2.6 _m				
	7.5	7.3	6.9 _d	6.75 _t	2.35 _s	3.65 _t	1.95 _t	1.65 _q		2.8	2.7 _m	1.5 _{s,a}		16.5 _{s,a}

S = singulete d=doblete; t=triplete, m=multiplete a=ancho



Las principales señales observadas en los dos casos son:

i) Caso a

El espectro de la disolución del ligando en DMSO (Anexo 5, Fig.13a) muestra señales en el rango de 1-12 ppm, siendo las principales:

1. - Una señal aguda a 8.3 ppm asignada a un hidrógeno imínico de un resto de salicilaldehído presente en la 2-hidroxiacetofenona utilizada y que se encuentra como impureza en el ligando.

2. - Un grupo de señales entre 7.6 - 6.75 ppm asignada a los hidrógenos del anillo bencénico de la parte de la 2-hidroxiacetofenona, según:

- Un doblete a 7.6 ppm que corresponde al hidrógeno H(5) en posición orto a la imina y acoplado con un grupo -CH vecino.
- Un triplete a 7.25 ppm que corresponde al hidrógeno H(3) en posición para al grupo imino y acoplado con dos grupos -CH vecinos.
- Un multiplete a 6.75 ppm que corresponden las señales solapadas de los hidrógenos en posición meta.

3. - Un singlete a 2.35 ppm asignado al grupo -CH₃ de la 2-hidroxiacetofenona, influenciada su posición por efecto de desapantallamiento anisotrópico del grupo imina.

4. - Un grupo de señales entre 3.6 - 1.8 ppm asignado a los hidrógenos de los grupo metileno -CH₂, proveniente de la triamina.

- Una señal a 3.6 ppm correspondiente a los hidrógenos H(8) donde no se observa claramente su desdoblamiento por la cercanía con la señal ancha del disolvente, del grupo -CH₂ con acoplamiento vecinal de otro grupo -CH₂. Aparece a campo más bajo por su posición adyacente al grupo imina.
- Un multiplete a 2.6 ppm que corresponde al solapamiento de las señales de los hidrógenos H(10) y H(11) de los grupos -CH₂ al grupo enamina, NH.

- Un multiplete a 1.8 ppm asignada a los hidrógenos H(13) de un grupo $-CH_2$ resultado del acoplamiento vecinal con los grupos $-CH_2$ y $-NH_2$.
- Un quintuplete a 1.5 ppm asignado a los hidrógenos equivalentes H(9) y H(12) de los grupos $-CH_2$, influenciada su posición a campo más alto por encontrarse adyacente a 2 grupos $-CH_2$ y lejos de la influencia de los grupo imina y enamina.

5. - Señales asignables al disolvente DMSO- d^6 . Una intensa y ancha a 3.4 ppm y otra débil y aguda a 2.5 ppm.

No es posible observar señales asignables a los hidrógenos del grupo $-NH_2$ debido a que estas aparecen como bandas anchas en el intervalo 1.6 - 0.6 ppm, donde se encontrarían solapadas con la señal de los hidrógenos del grupo $-CH_2$ que se encuentran a campo más alto (H(9) y H(12)).

ii) Caso b

El espectro de la disolución del ligando en $CDCl_3$ (Anexo 5, Fig.13b) se registra en el rango de -1 a 20 ppm, observándose una mejor resolución de las señales. En general se observan las mismas señales que el caso anterior, sólo que sufren un ligero cambio en la posición de desplazamiento entre 0.05-0.15 ppm hacia campos más bajos como consecuencia de un cambio de disolvente.

Los datos más destacables en este solvente, diferentes al caso anterior son:

1. - El grupo de señales de los grupos $-CH_2$ de la parte de la triamina se encuentran mejor resueltas, siendo posible apreciar el triplete asignado a los hidrógenos H(8) a 3.65 ppm, que ahora se encuentran lejos de un solapamiento por parte del disolvente, como ocurría en el caso anterior.

2. - Una señal pequeña y ancha a ~ 16.5 ppm, asignada al protón fenólico de la parte de la 2-hidroxiacetofenona, el aspecto de su señal esta siendo influenciada por el equilibrio imina - amina.

3. - Un singlete intenso a 7.3 ppm característico del disolvente deuterado.

4. - Un doblete intenso a ~ 2.25 ppm asignable a los hidrógenos del grupo $-CH_3$ de la 2-hidroxiacetofenona que se encuentran acoplados con el hidrógeno de la forma amina, en el equilibrio imina-amina (Fig.2), que estaría favorecido por el solvente^{92,95-96}.

5. - Una pequeña señal ancha adyacente al quintuplete de los hidrógenos equivalentes H_9 y H_{12} centrada a 1.5 ppm, asignada a los hidrógenos del grupo $-NH_2$, que generalmente aparece entre 1.6 - 0.6 ppm.

En resumen de este estudio de los espectros RMN 1H para este ligando, se puede decir que al igual que el ligando anterior, éstos muestra la ocurrencia de dos grupos de señales, atribuibles al compuesto carbonílico 2-hidroxiacetofenona (acf) y a la segunda mitad del ligando correspondiente a la triamina (DPT), donde se nota la presencia del grupo $-NH_2$ indicando la presencia de una amina primaria terminal sin reaccionar, propia de un ligando asimétrico.

Como conclusión del estudio de RMN 1H de estos ligandos, se puede decir que son del tipo asimétrico con una amina terminal NH_2 , donde sólo se les diferencia por señales adicionales del grupo $-CH_2$, según sea la longitud de la cadena metilénica de la parte de la triamina.

2. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS DE Cu^{II} Y Ni^{II}

2.1. SINTESIS DE LOS COMPLEJOS

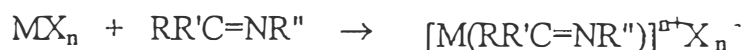
Para la preparación de los complejos se siguió el método de síntesis "no template", que consiste en obtener primero la base correspondiente y a continuación el complejo. Los complejos bases de Schiff tetradentados no simétricos con grupo donador N₃O fueron obtenidos adicionando al ligando libre lentamente y con agitación la sal del metal en el estado de oxidación deseado.

Son dos etapas generales:

1. - Una condensación iminica:



2. - Formación del complejo:



Estos complejos preparados de cobre y níquel fueron primero caracterizados por análisis elemental, espectroscopías: IR, UV-Vis, RMN ¹H, medidas de momento magnético, puntos de fusión, solubilidad y conductividad.

2.1.1. COMPLEJOS DE H₂acfDET Y H₂acfDPT

Los ligandos H₂acfDET Y H₂acfDPT presentan átomos de nitrógeno y oxígeno que generan una esfera de coordinación N₃O entorno al ion metálico. La reacción lentamente y con agitación de los ligandos disueltos en metanol con sales de perclorato disueltas en el mismo disolvente, permiten obtener complejos de la forma [MHacfDET]⁺ Y [MHacfDPT]⁺ de Ni^{II} y Cu^{II}, sin necesidad de un agente desprotonante, ya que el perclorato se encontrará como contraion.

2.2. COMPLEJOS DERIVADOS DEL LIGANDO H₂acfDET

2.2.1. CARACTERISTICAS FISICAS Y SOLUBILIDAD

A. Aspecto y color

Los complejos de Ni^{II} y Cu^{II} son obtenidos como sólidos pulvulentos.

El derivado del Ni^{II} es anaranjado, propio de los complejos de Ni⁺² en los que el color se origina en los tránsitos *d-d*, típicos de los compuestos de metales de transición y el derivado de Cu^{II} es marrón rojizo, típico de complejos de Cu⁺² color originado por tránsitos electrónicos entre orbitales del metal y de los ligandos.

B. Estabilidad frente a la luz y el aire

Los complejos preparados son estables tanto al aire como a la luz y no se aprecia que estos afecten en grado alguno el aspecto externo de los complejos preparados, (Los espectros lo confirman).

C. Solubilidad

La solubilidad de una especie química depende, fundamentalmente, de su naturaleza química así como de la constante dieléctrica y el momento dipolar del disolvente. En función de estas magnitudes físicas se ha seleccionado un grupo de disolventes, cuyas constantes dieléctricas varían desde 4.3 para el (C₂H₅)₂O hasta 78.5 para el H₂O y se ha estudiado comparativamente, la solubilidad en ellos de los compuestos preparados.

Los resultados obtenidos de este estudio se muestran en la tabla 6.

Del estudio realizado debe resaltarse que los complejos obtenidos son insolubles en solventes con baja constante dieléctrica como CHCl₃ (4.7) y (C₂H₅)₂O (4.3) e incrementan su solubilidad en disolventes con elevada constante dieléctrica exceptuando el H₂O (78.5).

Tabla 6. - Solubilidad de los complejos en distintos disolventes

Compuesto	H ₂ O	HCON(CH ₃) ₂	CH ₃ CN	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	CHCl ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O
	78.5*	36.7	36.2	32.6	20.7	4.7	4.3
[Ni(hapdientri)] ClO ₄	I	MS	S	PS	S	I	I
[Cu(hapdientri)] ClO ₄	I	MS	S	S	PS	I	I

* Constante dieléctrica, ε a 25 °C

D. Puntos de fusión

Los datos de puntos de fusión son mostrados en la tabla 7.

Tabla 7.- Puntos de fusión y medidas de conductividad de los complejos

Compuesto	Pf °C	Λ_M^* ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	Color
[Ni(HacfDET)] ClO ₄	270 _d	91	naranja
[Cu(HacfDET)] ClO ₄	270 _d	97	Marrón rojizo

d.- funde con descomposición

Los complejos de Ni^{II} y Cu^{II} presentan puntos de fusión relativamente altos (~ 270°C) comparados al valor de fusión de su ligando (p.f 83°C). Se observa la descomposición, inmediatamente después de su punto de fusión.

E. Conductividad

La conductancia de una solución M⁺² varía con el acomplejamiento, esto se debe, a la conductividad anormal de los protones liberados al adicionar una solución de ligante H₂X, estos cambios de conductancia puede utilizarse como una herramienta para detectar y analizar en forma cuantitativa el sistema. En virtud de esto se realizan las medidas de conductividad de soluciones no acuosas para determinar el número de iones presentes en un compuesto de coordinación. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Los valores obtenidos de conductancias molares a temperatura ambiente para disoluciones de los complejos 10⁻³ M en MeOH son 91 y 97 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ para los complejos de níquel y cobre respectivamente. Estos valores de Λ_M entre 85 - 107 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ (~25°C)⁷⁰ corresponden a electrolitos 1:1. La base de Schiff estaría coordinando como ligando uninegativo formando complejos del tipo [M(HacfDET)]⁺ con el M(II) disociando un protón:



2.2.2. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

F. Análisis Elemental

Los datos de los porcentajes de C, H, N y M (Ni o Cu), encontrados en la composición de los complejos son mostrados a continuación en la tabla 8.

Tabla 8. - Resultados analíticos de los compuestos preparados

Compuesto	% N	% C	% H	% M
[Ni(HacfDET)] ClO ₄	11.2 (11.1)*	38.4 (38.1)	4,8 (4.8)	15.3 (15.5)
[Cu(HacfDET)]ClO ₄	10.9 (11.0)	37.5 (37.6)	5.0 (4.7)	15.7 (16.6)

*Porcentaje teórico

El análisis de C, H, N y de M (Ni o Cu) permite establecer la formulación [MC₁₂H₁₈N₃O]ClO₄, que corresponde al complejo catiónico [M(HacfDET)]⁺ con contraion ClO₄⁻. La pérdida de un protón del ligando es importante para lograr coordinarse. Esto se apoya por argumentos espectroscopicos y medidas de conductancias molares.

G. Medidas de momento magnético

Los metales de transición tienen una capa *d* o *f* incompleta, entonces el spin de estos electrones genera un campo magnético. Las propiedades magnéticas de los metales de transición en conjunción con el espectro electrónico son de gran interés en la determinación de la geometría del complejo.

Los valores de los momentos magnéticos a temperatura ambiente se calcularon introduciendo la corrección diamagnética correspondiente, siguiendo el método de las correcciones de Pascal.

Los valores de momentos magnéticos obtenidos para estos complejos se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. - *Medidas de momento magnético de los complejos preparados*

Compuesto	μ (M.B.) *
[Ni(HacfDET)] ClO ₄	0.000
[Cu(HacfDET)] ClO ₄	1.743

*Temperatura ambiente

El valor del momento magnético del complejo de níquel (II) es 0 M.B., que muestra que el complejo es diamagnético. Este diamagnetismo exhibido es propio de un sistema d^8 de spin bajo en un entorno cuadrado plano. Esto es consecuencia natural de la configuración d^8 , donde el conjunto plano de ligantes hace que uno de los orbitales d ($d_{x^2-y^2}$) sea extremadamente alto en energía y los ocho electrones puedan ocupar los orbitales d dejando vacante este orbital fuertemente de antienlace, haciendo que $s = 0$, $\mu = 0$ y por lo cual invariablemente diamagnético⁴.

El valor del momento magnético del complejo de cobre es 1.743 M.B., por lo que el complejo es paramagnético. Este valor es bastante cercano al valor esperado de contribución de "spin únicamente" ($\mu_{spin} = 1.73$ M.B.) para un electrón desapareado de la configuración d^9 . Además este valor cae dentro del rango (1.75 - 2.20 M.B.) del momento magnético de complejos simples de cobre donde no influye la estereoquímica y es independientemente de la temperatura.

H. Espectroscopia UV - Vis

Los espectros electrónicos de los complejos (Anexo 5, figs.1 y 2) permiten obtener los $\lambda_{m\acute{a}x.}$ de absorción más característicos de estos complejos en diferentes solventes.

Los datos recogidos de estos espectros son mostrados en la tabla 10.

Tabla 10. - Bandas en el UV Vis

Compuesto	λ (nm.) $[\epsilon(\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})]$				Estado sólido*
	Py	DMF	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	
[Ni(HacfDET)]ClO ₄	N.O		N.O	650h	305, 388
[Cu(HacfDET)]ClO ₄	592(620)	562(175)	562(140)		436h, 481h, 630

N.O. : Bandas no observables

* espectro de absorción obtenido por reflectancia difusa

h : hombro

Los espectros UV - Vis de los complejos es una propiedad del complejo como un todo y no sólo del átomo metálico, los espectros observados están relacionados con las configuraciones electrónicas de los mismos y a su vez con sus estructuras.

De acuerdo a los momentos magnéticos, el ligando H₂acfDET, estaría formando complejos de coordinación cuadrado plano, estas medidas junto con los espectros electrónicos permitirán establecer la real estructura. A causa de esto se realiza el estudio de los espectros UV - Vis de los complejos en solventes de distintas polaridades.

En el caso del complejo de níquel los solventes como el diclorometano, CH₂Cl₂, una base extremadamente débil y que casi no ejerce efecto alguno en la coordinación, da lugar a un campo tetragonal extremo que se asemeja al desdoblamiento cuadrado plano en complejos con esta geometría; solventes como la piridina, C₅H₅N, producen un campo casi netamente octaédrico por su naturaleza coordinativa.

En el caso del complejo de cobre se estudio además en estado sólido por su escasa solubilidad.

H.1. Las principales bandas observadas para el complejo de níquel son:

i) En CH₂Cl₂ El espectro (Anexo 5, 1a) presenta 2 bandas de absorción de alta intensidad a bajas longitudes de onda 305 y 388 nm. La banda a 305 nm. corresponde a la banda de absorción de energía más alta, en el espectro del complejo de níquel, se asigna como banda de transferencia de carga de un orbital *d* del metal hacia el orbital π^* vacío de la imina, Ni²⁺(*d* π) \rightarrow C=N (*p* π^*). La banda a 388 nm, corresponde a la banda de absorción de energía más alta en el espectro visible de los complejos planos de níquel. Se asigna a la transición a $1g \rightarrow b_{1g}$ del estado fundamental del átomo de níquel en una simetría D_{4h}.

ii) En (CH₃)₂CO El espectro (Anexo 5, 1b) presenta una banda ancha alrededor de 650 nm., que puede considerarse como un hombro por su intensidad. Esta banda se encuentra solapada por bandas intensas de transferencia de carga y es propia

de una transición $d-d$ en una geometría octaédrica de níquel, a consecuencia de la adición de moléculas del solvente en el átomo metálico que incrementa su número de coordinación.

iii) En CH₃OH y Py No se observan bandas en la región visible, debido a que estas se encuentran cubiertas por las bandas de transferencia de carga que suceden a mayor energía (espectro, anexo 5, 1b,c)

H.2. Las principales bandas observadas para el complejo de cobre son:

i) En estado sólido El espectro de absorción obtenido por datos de reflectancia (Anexo 5, 2a) de la muestra pulverizada muestra 2 bandas consideradas como hombros a 436 y 481 nm y una más intensa a 630 nm. Las 2 bandas de menor energía son el resultado de fuertes bandas de transferencia de carga en el UV que se desplazan al extremo azul del espectro visible¹⁸, y la banda a 630 nm correspondería a la banda de menor energía en un complejo de geometría cuadrado plano, correspondiente a una transición $d_{xy}, \rightarrow d_x^2 - y^2$.

ii) En MeOH y DMF Ambos solventes muestran bandas anchas de similar intensidad, centradas a la misma longitud de onda 562 nm., lo cual implicaría que no hubo cambios en la geometría de coordinación debido a la interacción con el solvente. Esta posición es consistente con una transición $d-d$ en una geometría planar distorsionada hacia un campo tetragonal.

iii) En Py El espectro (Anexo 5, 2c) muestra una banda intensa de baja energía centrada a 592 nm. Esta banda cae fuera del rango donde las absorciones $d-d$ son esperadas para una coordinación planar. Esto se relaciona a una distorsión de la geometría por adición de una o dos moléculas de solvente en el átomo de cobre que incrementa su coordinación de cuatro a cinco o seis.

Como resumen de este estudio de los espectros electrónicos, se puede decir:

En el complejo de níquel surge una dificultad para encontrar la geometría pues las transiciones $d-d$ asociadas con una geometría cuadrado plano y grupo dador N_3O son esperadas alrededor de 450 nm.^{53,64-66} donde las absorciones de las transferencias de carga $Ni^{2+}(d\pi) \rightarrow C=N(p\pi^*)$ interfieren por sus absorciones intensas, cuya observación dependerá de la disposición geométrica global del complejo, que en este caso probablemente sería favorable por la corta longitud de la cadena metilénica, que localizaría los orbitales del metal y del grupo imino participantes en la transferencia casi en el mismo plano (Anexo 3).

Es posible descartar la posibilidad de una geometría tetraédrica por la ausencia de bandas desplazadas hacia las regiones de más baja energía (IR de la región visible) donde no sufrirían solapamiento por bandas de transferencia de carga. La geometría cuadrado plano estará apoyada por la configuración d^8 del centro metálico y la naturaleza del ligando, considerado de campo fuerte por tener parte de triamina que permiten un mayor desdoblamiento de los orbitales d , aumentando así el valor de $10Dq$ y haciendo que el orbital $d_{x^2-y^2}$ permanezca desocupado y de mayor energía.

En el complejo de cobre las bandas de absorción son sensibles a la fuerza donador de los solventes usados, lo que indicaría una geometría de coordinación insaturada. La banda de absorción alrededor de 560 nm. (en metanol a temperatura ambiente) es asignable a una transición $d-d$ de una geometría planar, distorsionada tetragonalmente, sensible a un desplazamiento en soluciones de Py, atribuibles a una expansión en su número de coordinación. Asimismo el color marrón rojizo de este complejo se atribuye a fuertes bandas de transferencia de carga en el UV que pasan al extremo azul del espectro visible 436 y 481 nm, lo cual se observa en el espectro de absorción obtenido por reflectancia, la observación de esta banda de TC estaría favorecida por una probable disposición global del complejo que permitiría una orientación adecuada entre los orbitales d del metal y los π^* de la imina (Anexo 3).

Comparando el comportamiento de ambos complejos, se puede decir que en el caso del complejo de Cu, la menor cantidad de densidad electrónica implicada en la TC permite observar además de las bandas originadas por estas transferencias, las otras de transiciones $d-d$.

permite observar además de las bandas originadas por estas transferencias, las otras de transiciones *d-d*.

Por medio de los diagramas de orbital molecular para cada complejo se explica las bandas de transferencia de carga (Anexo2).

En los complejos los 4 átomos donadores del ligando estarían formando un ordenamiento cuadrado plano, pero, la simetría no es D_{4h} debido a la presencia de átomos donadores no equivalentes (3 nitrógenos y 1 oxígeno) que forman un ligando quelato. Si la forma quelato es completamente ignorado, el cromóforo MN_3O tendría un aproximado eje de simetría C_2 (x o y) y un plano vertical σ (xz o yz) los cuales sugieren un grupo puntual deformado C_{2v} . A causa de esta falta de simetría sumada a que las transiciones *d-d* son prohibidas por la regla de Laporte, los espectros consisten en bandas más anchas y no es posible asignar correctamente una transición electrónica.

Tabla 11. - Bandas IR más significativas de los compuestos preparados

Compuesto	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu_3(\text{Cl-O})$	$\delta_{\perp}(\text{C-H})$	$\nu_4(\text{Cl-O})$
H ₂ acfDET	3460f,a	3400f	2900-2830d	1615mf	1604mf	1576f	1442m		757m	
[Ni(HacfDET)]ClO ₄		3428,3362f 3230,3133f	2950-2850d	1600f	1586f	1529f	1440f	1147,118,1085f	775f	637,625f
[Cu(HacfDET)]ClO ₄		3374,3315f 3215,3128f	2958-2853d	1603mf	1603f	1541f	1437f	1144,1109,1086d	779f	636,625f

mf = muy fuerte ; f = fuerte ; m = media ; d = débil ; a = ancha

J. Espectroscopia IR

Los bandas más características de los espectros IR (anexo 5, figs.6,7) son mostrados en la tabla 11.

Los resultados de la espectroscopia IR muestran la modificación de algunas bandas características del ligando por el hecho de coordinación al metal.

En general los espectros IR de los complejos de cobre (II) y níquel (II) son muy semejantes entre sí, y no se diferencian mucho de los espectros característicos de los ligandos libres, salvo por la aparición de nuevas bandas debido a la absorción del anión, las mismas que no complican los espectros.

Las principales bandas observadas son:

1. - Dos bandas intensas muy similares, desdobladas y centradas a 3428, 3362 y 3230, 3133 cm^{-1} para el complejo de níquel y a 3373,3315 y 3215, 3128 cm^{-1} para el complejo de cobre. Estas bandas según la bibliografía⁵⁸⁻⁵⁹ corresponden a las dos bandas de absorción características de la amina primaria en la región $\nu(\text{NH}_2)$ simétrica y asimétrica que generalmente son encontradas alrededor de 3360 y 3280 cm^{-1} respectivamente en el ligando libre.

Una muy débil banda de absorción debido a la vibración $\nu(\text{NH})$ de la amina secundaria se encontraría solapada entre las bandas simétrica y asimétrica de la amina primaria, $\nu(\text{NH}_2)$.

La absorción de estas dos bandas intensas muy bien resueltas indicaría la presencia de una amina terminal no reaccionada propia del ligando asimétrico.

2. - Bandas de escasa intensidad comprendidas entre 2950 - 2850 cm^{-1} para el complejo de níquel y a 2958 - 2853 cm^{-1} para el complejo de cobre. Estas bandas se atribuyen a los modos de vibración $\nu(\text{CH}_2)$ del grupo metileno, que tienen intensidades más bajas comparadas a los modos $\nu(\text{NH}_2)$ de la amina primaria.

3. - Una banda intensa centrada a 1600 cm^{-1} para el complejo de níquel y de mayor intensidad centrada a 1603 cm^{-1} para el complejo de cobre. Esta banda se asigna al modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino de la parte de la 2-hidroxiacetofenona.

4. - Una banda intensa centrada a 1586 cm^{-1} para el complejo de níquel y a 1603 cm^{-1} para el complejo de cobre, superpuesta en este caso con el modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$, del grupo imino lo que hace que aparezca como una banda más ancha. Esta banda se asigna al modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ de la parte del anillo aromático de la 2-hidroxiacetofenona.

5. - Una banda intensa centrada a 1529 cm^{-1} para el complejo de níquel y a 1541 cm^{-1} para el complejo de cobre. Esta banda se asigna al modo de deformación $\delta(\text{NH}_2)$ de la amina terminal del ligando asimétrico.

6. - Una banda intensa centrada a 1440 cm^{-1} para el complejo de níquel y a 1437 cm^{-1} para el complejo de cobre. Esta banda es el resultado del modo de deformación $\delta(\text{CH}_2)$ de los etanos disustituídos de la parte de la triamina.

7. - Una banda ancha y muy intensa, débilmente desdoblada a frecuencias de $1147, 1118, 1085\text{ cm}^{-1}$ y otra muy aguda e intensa ligeramente desdoblada a frecuencias de $637, 625\text{ cm}^{-1}$ son observadas para el complejo de níquel. Bandas similares son obtenidas para el complejo de cobre, la primera aparece a frecuencias de $1144, 1109, 1086\text{ cm}^{-1}$ y la segunda a frecuencias de $636, 625\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas corresponden a los modos de vibración $\nu_3(\text{Cl-O})$ y $\nu_4(\text{Cl-O})$ característicos del anión perclorato, el cual pertenece al grupo puntual T_d de alta simetría y tiene 4 modos de vibración, siendo justamente las vibraciones ν_3 y ν_4 activas en el infrarrojo. Estas vibraciones aparecen débilmente desdobladas a causa de la baja simetría del campo de cristal en el que se encuentra este ion, lo que ocasiona ligeras distorsiones en su simetría T_d reduciéndose a otros grupos puntuales donde existen nuevas bandas activas en el IR ⁶¹⁻⁶³.

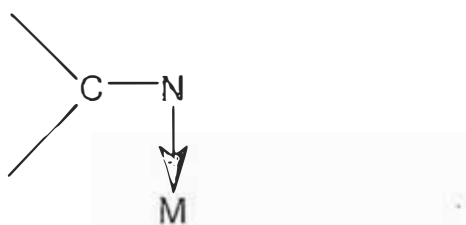
8. - Una banda intensa centrada a 775 cm^{-1} para el complejo de níquel y a 779 cm^{-1} para el complejo de cobre. Esta banda se asigna a un modo de deformación fuera del plano $\delta_{\perp}(\text{C-H})$ del enlace C-H.

Debe señalarse que las variaciones producidas en las vibraciones $\nu(\text{O-H})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$ pueden no ser originadas exclusivamente por el hecho de que los átomos de oxígeno y nitrógeno estén unidos directamente al metal, también se originan, cuando en el ligando libre se produce algún tipo de enlace de hidrógeno intramolecular.

Como resumen del estudio comparativo de los espectros de estos complejos frente a sus ligandos, se puede decir:

1. - En la zona de $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ se observa la desaparición de la banda de absorción O-H que aparecía como una banda ancha e intensa en el ligando libre, lo que indicaría su desprotonación por la coordinación, en vez de esto se observa dos bandas intensas muy bien resueltas que indicarían la presencia de una amina primaria no reaccionada, propia del ligando asimétrico.

2. - La banda asignada a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino sufre ligeros desplazamientos (15 y 12 cm^{-1} para los complejos de níquel y cobre respectivamente) hacia números de onda menores, siendo esto indicativo de la coordinación de los ligandos al centro metálico por el átomo de nitrógeno del grupo imínico,



En principio el enlace C=N no debería verse afectado por la unión con el metal que se realiza a través de un par electrónico, fundamentalmente no enlazante, perteneciente al átomo de nitrógeno. Sin embargo, se puede producir retrodonación de carga de orbitales d del metal al orbital π^* del grupo imino (figura 4), con lo cual habría una disminución de la frecuencia $\nu\text{C}=\text{N}$, por reducción de la constante de fuerza del enlace a consecuencia de la reducción del orden de enlace del grupo imino por la transferencia electrónica a orbitales π^* , esto también puede representarse por una resonancia:



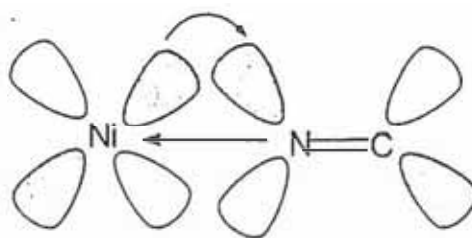


Figura 4 .- Donación L→M (enlace σ) y Retrodonación M → L (enlace π)

3. - La banda asignada al modo de deformación $\delta(\text{NH}_2)$ de la amina primaria aparece desplazada en los complejos (47 y 35 cm^{-1} para los complejos de níquel y cobre respectivamente) hacia números de onda más bajos, debido a que el grupo amino está involucrado en la coordinación del ion metálico central.

4. - La observación de nuevas bandas próximas a 1100 y 625 cm^{-1} débilmente desdobladas, asociadas a los modos $\nu_3(\text{Cl-O})$ y $\nu_4(\text{Cl-O})$ del ion perclorato en un ambiente de baja simetría.

Por lo tanto y como conclusión del estudio vibracional IR de estos complejos, se puede decir que el ligando está coordinado al ion central y que el ion perclorato actúa como contraión en este sistema de baja simetría.

J. Espectroscopia RMN ^1H

El estudio de los espectros de RMN ^1H ayuda a conocer la estructura de los compuestos estudiados y complementa los resultados obtenidos de los espectros IR.

Debido al comportamiento diamagnético del complejo de níquel, es posible su caracterización por espectroscopia de RMN ^1H .

Las señales obtenidas del espectro de RMN ^1H (Anexo 5, fig.12) son mostrados en la tabla 12, junto con las señales de su ligando para observar las variaciones por la coordinación

Tabla 12. - Desplazamiento químico ^1H relativo al TMS (ppm)

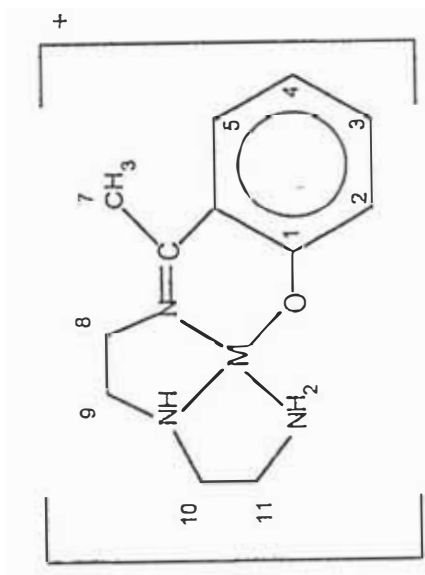
Compuesto	H(5)	H(3)	H(2)	H(4)	H(7)	H(8)	H(11)	H(9)	H(10)	H(NH ₂)	H(NH)	H(OH)
H_2acfdET	7.65 _d	7.25 _t	6.7 _m	2.35 _s	3.65 _t	2.6	2.9 _t	2.85 _t	16.25 _a			
^a DMSO(aceite)	7.35 _d	7.0 _t	6.4 _m	2.1 _s	3.45	2.4 _m	2.8	2.6 _m	1.55 _s			
^b DMSO(sólido)	7.3 _d	7.4 _t	6.8 _m	2.35 _s	3.7 _t	2.7 _m	3.1 _m	2.8 _m	1.55 _a			
^c CDCl ₃ (sólido)	7.65 _d	7.15 _t	6.65 _d	2.4 _s	5.1	2.9	4.2	3.9	2.3			
[Ni(HacfdET)]ClO ₄							2.7	3.7	3.5			

m=multiplete; t=triplete; d=doblete; s=singlete; a=ancho

^a Espectro en DMSO del ligando en su forma de aceite en síntesis metanólica

^b Espectro en DMSO del ligando sólido

^c Espectro en CDCl₃ del ligando sólido



El espectro del complejo en DMSO - d⁶ muestra las siguientes señales:

1. - Un grupo de señales entre 7.65 - 6.75 ppm asignado a los hidrógenos del anillo bencénico de la parte de la 2-hidroxiacetofenona, se observa los desdoblamientos según sea su acoplamiento vecinal,

- Un doblete a 7.65 ppm correspondiente al hidrógeno H(5), en posición orto al grupo imina
- Un triplete a 7.15 ppm correspondiente al hidrógeno H(3), en posición para al grupo imina
- Un doblete a 6.65 ppm correspondiente al hidrógeno H(2), adyacente al grupo -OH
- Un triplete a 6.55 ppm correspondiente al hidrógeno H(4), en posición meta al grupo imina

2. - Un grupo de señales anchas y de baja intensidad entre 5.1 - 2.7 ppm. En esta región se muestra la aparición simultánea de dos grupos de señales iguales para los hidrógenos metilénicos de la parte de la triamina. Este efecto es posiblemente atribuible a una coordinación del solvente DMSO sobre el átomo de níquel, involucrando así la presencia de dos especies en un equilibrio de geometrías, apareciendo especies paramagnéticas que producen un ensanchamiento de las señales, o por la posible interacción puente de hidrógeno entre El disolvente y la amina o enamina del ligando.

3. - Señales atribuibles al solvente deuterado, un singlete muy intenso a 3.4 ppm asignable al H₂O del DMSO y otra de menor intensidad a 2.5ppm.

4. - un singlete intenso a 2.4 ppm asignable al grupo -CH₃ de la parte de la 2-hidroxiacetofenona.

De un estudio comparativo de las señales en el espectro de este complejo frente a su ligando en DMSO-d⁶, se puede decir:

1. - El grupo de señales de los hidrógenos de la parte de la 2hidroxiacetofenona

no sufre mayor modificación de sus desplazamientos y desdoblamientos, encontrándose en el mismo rango (~7.65 - 6.5 ppm) debido a la lejanía de este grupo con respecto al metal central.

2. - El grupo de señales de los grupo metileno de la parte de la triamina, sufre modificación de sus señales y desplazamientos hacia campos más bajo por efecto de coordinación.

3. - La señal atribuible al hidrógeno fenólico que se presentaba a campos muy bajos desaparece, lo que indica una desprotonación al coordinar.

4. - La señal atribuible al grupo $-NH_2$ es muy difícil de asignar correctamente, ya que éste puede haber sufrido una modificación en su desplazamiento hacia campos más bajos por efecto de la coordinación, pudiendo encontrarse solapada por las señales de los grupos metileno.

2.3. COMPLEJOS DERIVADOS DEL LIGANDO H₂acfDPT

2.3.1. CARACTERISTICAS FISICAS Y SOLUBILIDAD

Los estudios de los complejos derivados del ligando H₂acfDPT, son muy semejantes a la estudiada para los complejos de la serie anterior derivada del ligando H₂acfDET, y consiguientemente, no se repetirá aquí las discusiones, salvo sea necesario, ya que la única diferencia entre ellas es la longitud de la cadena de la triamina en el ligando.

A. Aspecto y color

Los compuestos de Ni^{II} y Cu^{II} con el ligando H₂acfDPT obtenidos directamente de la reacción son sólidos pulvulentos. El complejo de níquel forma cristales, si se deja cristalizar lentamente.

El derivado de Ni^{II} es anaranjado, típico de los complejos planos de Ni²⁺ donde el color se debe a los tránsitos *d-d* y el derivado de Cu^{II} es verde, propio de los complejos de Cu²⁺ cuyo color se atribuye a los tránsitos *d-d*.

B. Estabilidad frente a la luz y el aire

Al igual que los derivados del ligando H₂acfDET, estos complejos son perfectamente estables al aire y a la luz, sin sufrir alteraciones con el tiempo.

C. Solubilidad

Se ha seleccionado un grupo de disolventes, con constantes dieléctricas que varían desde 4.3 para el (C₂H₅)₂O hasta 78.5 para el H₂O y se ha estudiado comparativamente, la solubilidad en ellos de los compuestos preparados. Los resultados son mostrados en la tabla 13.

Los complejos obtenidos son insolubles en el solvente con más baja constante dieléctrica el (C₂H₅)₂O (4.3), aumentando ligeramente su solubilidad en un solvente de constante dieléctrica ligeramente mayor como el CHCl₃ (4.7), resultando totalmente solubles en disolventes con elevada constante dieléctrica exceptuando el H₂O (78.5)

Tabla 13. - Solubilidad de los complejos en distintos disolventes

Compuesto	H ₂ O	HCON(CH ₃) ₂	CH ₃ CN	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	CHCl ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O
[Ni(hapbapa)] ClO ₄	78.5*	36.7	36.2	32.6	20.7	4.7	4.3
	I	MS	S	PS	S	PS	I
[Cu(hapbapa)] ClO ₄	I	S	S	S	S	PS	I

* Constante dieléctrica, ε a 25 °C

D. Puntos de fusión

Los valores encontrados para los puntos de fusión de estos complejos se muestran en la tabla 14.

Los complejos de Ni^{II} y Cu^{II} presentan puntos de fusión mayores que del ligando (205 y 210 °C con respecto a 145 °C del ligando, para los complejos de níquel y cobre respectivamente). No se descomponen a temperaturas mayores de fusión.

Tabla 14. -Puntos de fusión y medidas de conductividad de los complejos

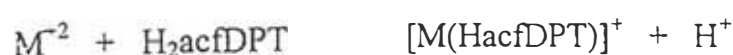
Compuesto	Pf °C	Λ_M^* ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	Color
[Ni(HacfDPT)] ClO ₄	205	85	naranja
[Cu(HacfDPT)] ClO ₄	210	90	verde

d.- funde con descomposición

E. Conductividad

Los valores de las medidas de conductividad de estos complejos se muestran en la tabla 14.

Los valores obtenidos de conductancias molares a temperatura ambiente para disoluciones de los complejos 10⁻³ M en MeOH son 85 y 90 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ para los complejos de níquel y cobre respectivamente. Estos valores de Λ_M entre 85 - 107 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ en metanol a temperatura ambiente (~25°C)⁹⁵ sugieren estos complejos son electrolitos 1:1, donde la base de Schiff estaría coordinando como ligando uninegativo formando complejos del tipo [M(HacfDPT)]⁺ por la naturaleza divalente de los cationes metálicos, necesitando entonces de un contraion, según:



2.3.2. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

F. Análisis Químico

Los porcentajes de C, H, N, M (Ni, Cu) para estos complejos son mostrados en la tabla 15.

Tabla 15. - Resultados analíticos de los compuestos preparados

Compuesto	% N	% C	% H	% M
[Ni(HacfDPT)] ClO ₄	10,3 (10.3)	41.3 (41.4)	5.8 (5.5)	14.2 (14.4)
[Cu(HacfDPT)] ClO ₄	10.2 (10.2)	40.9 (40.9)	5.6 (5.4)	15.0 (15.4)

*Porcentaje teórico

Del análisis de C, H, N y de M (Ni o Cu) se establece la formulación [MC₁₄H₂₂N₃O]ClO₄, que corresponde al complejo catiónico [M(HacfDPT)]⁺ con contraion ClO₄⁻ y con la pérdida del protón para lograr coordinarse. Esto fue apoyado por argumentos espectroscopicos y medidas de conductancias molares.

G. Medidas de momento magnético

Los valores de los momentos magnéticos a temperatura ambiente se calcularon luego de introducir la corrección diamagnética correspondiente, siguiendo el método de las correcciones de Pascal.

El valor del momento magnético del complejo de níquel (II) es 0 M.B., por lo que el complejo es diamagnético. Este diamagnetismo exhibido es propio de un sistema d^8 de spin bajo en un entorno cuadrado plano. Esto es consecuencia natural de la configuración d^8 , donde el conjunto plano de ligando provoca que de los 5 orbitales d únicamente el $d_{x^2-y^2}$ sea muy energético, con lo que los 8e⁻ ocupan los orbitales restantes haciendo un $\mu=0$.

Los valores de momentos magnéticos obtenidos para estos complejos se muestran en la tabla 16.

Tabla 16. - Medidas de momento magnético de los complejos preparados

Compuesto	μ (M.B.) ^a
[Ni(HacfDPT)] ClO ₄	0.000
[Cu(HacfDPT)] ClO ₄	1.808

^aTemperatura ambiente

El valor del momento magnético del complejo de cobre es 1.808 M.B., por lo que el complejo es paramagnético. Este valor es bastante cercano al valor esperado de contribución de "spin únicamente" ($\mu_{\text{spin}} = 1.73$ M.B.) para un electrón desapareado de la configuración d^9 . Este valor cae dentro del rango (1.75 - 2.20 M.B.) del momento magnético de complejos simples de cobre sin importar la estequiometría e independientemente de la temperatura.

H. Espectroscopia UV - Vis

Los espectros electrónicos de los complejos (Anexo 5, figs.3,4) muestran los $\lambda_{\text{máx.}}$ de absorción más característicos de los complejos en diferentes solventes.

Los valores obtenidos de los espectros UV-Vis se muestran en la tabla 17.

Tabla 17. - Bandas en el UV - Vis

Compuesto	λ (nm.) [ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)]				
	Py	DMF	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	CHCl ₃
[Ni(HacfdPT)] ClO ₄	548(165)		454(160), 540h, 708h	392, 462, 542h	311, 393, 463
[Cu(HacfdPT)] ClO ₄	594(580)	566(203), 620h	560(145), 668h		544
h : hombro					—

H.1. Las principales bandas observadas para el complejo de níquel con el ligando $H_2acfdPT$ son:

i). **En $CHCl_3$** El espectro exhibe una banda ancha de baja intensidad centrada a 463 nm y dos bandas intensas a 311 y 393 nm. La banda de absorción de energía más baja en el espectro visible a 463 nm. es consistente con una coordinación cuadrado plano de el átomo de níquel, asignada como una transición $d-d$, del tipo $a_{1g} \rightarrow b_{1g}$ del estado fundamental singlete de níquel (II) en una simetría D_{4h} . La banda de energía más alta a 393 nm. se asigna también como una transición $d-d$ en un complejo cuadrado plano y la otra a 311 nm. corresponde por su intensidad y por su ubicación a una banda de transferencia de carga $Ni^{2+} \rightarrow C=N$, debido a la existencia de orbitales π antienlazantes vacíos del grupo imina.

ii) **En $(CH_3)_2CO$** El espectro exhibe al igual que el caso anterior una banda ancha de baja intensidad localizada a 462 nm., otra muy intensa a 392 nm. y un hombro apenas detectable alrededor de 542 nm. La simultánea presencia de dos grupos de absorción 462 - 392 nm y 542 nm es característico para las especies planar. Las bandas localizadas a 462 y 392 nm corresponden a transiciones $d-d$ en una coordinación planar y se asignan como transiciones $b_{2g} \rightarrow b_{1g}$ y $a_{1g} \rightarrow b_{1g}$ respectivamente en una simetría D_{4h} . La banda localizada a 542 nm esta relacionada a una distorsión de la geometría cuadrado plano por adición de una o dos moléculas de solvente en el átomo de níquel, que incrementa su coordinación.

En este solvente se sugiere la simultánea presencia de absorciones características para especies planar y especies de mayor coordinación sugiere que esas dos formas existen en equilibrio.

iii) **En CH_3OH** El espectro exhibe una banda ancha de baja intensidad a 454 nm y dos bandas alrededor de 540 y 780 nm. La banda a 454 nm al igual que en los solventes anteriores se asigna a una transición $d-d$ de una coordinación planar y las bandas a 540 y 780 nm sugieren una coordinación octaédrica, generada por adición de moléculas de solvente. La simultánea presencia de estos dos grupos de absorciones

sugiere que esas dos formas existen en equilibrio plano cuadrado \leftrightarrow octaédrico, propio de los complejos de níquel⁴.

iv) **En Py** El espectro muestra una sola banda de baja intensidad a 548 nm, cuya observación se dificulta por bandas propias de transferencia de carga que aparecen a altas energías. Esta banda se asigna a una transición $d-d$ en una coordinación octaédrica originada por adición de dos moléculas de solvente en posiciones axiales al átomo de níquel.

II.2. Las principales bandas observadas para el complejo de cobre con el ligando H₂acfdPT son:

i) **En CHCl₃** La mayor solubilidad de este complejo comparado al complejo derivado del ligando H₂acfdMT en este solvente típicamente no dado hizo posible la obtención del espectro que se correlacionará de manera satisfactoria con la coordinación real.

El espectro exhibe una banda ancha de baja intensidad centrada a 544 nm. Este espectro en el visible es consistente con una transición $d-d$, $d_{xz, yz} \rightarrow d_x^2 - y^2$ en una coordinación cuadrado plano del átomo de cobre, se asigna como una transición $e_g \rightarrow b_{1g}$ de un complejo de simetría D_{4h}. Otros complejos unipositivos con un grupo dador N₃O muestra valores cercanos^{57,64-66}.

ii) **En CH₃OH** El espectro exhibe una banda ancha de baja intensidad localizada 560 nm y un hombro alrededor de 668 nm. Estas bandas se asignan como transiciones $d-d$ en un complejo cuadrado plano distorsionado por la acción del solvente hacia un campo tetragonal, que se aproxima a una configuración octaédrica asignadas como transiciones $d_{xz, yz} \rightarrow d_x^2 - y^2$ y $d_{xy} \rightarrow d_x^2 - y^2$ respectivamente.

iii) **En DMF** Presenta un espectro similar al presentado en MeOH, exhibiendo una banda ancha de baja intensidad centrada a 566 nm y un hombro alrededor de 620 nm. Estas bandas al igual que las presentadas en MeOH se asignan como transiciones $d-d$ del tipo $d_{xz, yz} \rightarrow d_x^2 - y^2$ y $d_{xy} \rightarrow d_x^2 - y^2$ en una transición gradual entre la simetría cuadrada plana y una distorsión tetragonal que se aproxima a la octaédrica.

iv) **En Py** Se observa una sola banda ancha e intensa centrada a 594 nm. Esta banda se asigna a una transición $d-d$ de una distorsión tetragonal que se aproxima a la octaédrica, acorde con un aumento en el número de coordinación del ion cobre por coordinación axial de moléculas de Py.

Como resumen de este estudio de los espectros electrónicos, se puede decir:

En el complejo de níquel $[\text{NiHacfDPT}]^+$ al igual que el anterior, $[\text{NiHacfDET}]^+$, la existencia de bandas de transferencia de carga que aparecen a altas energías dificulta la observación y el análisis de las bandas de transferencia $d-d$; pero después de un cuidadoso análisis es posible asignar una banda ancha de baja intensidad como una transición $d-d$ alrededor de 460 nm, característico de un complejo cuadrado plano. La observación de esta banda en el rango visible, probablemente estaría favorecida por la disposición global del complejo que dificultaría la interacción entre los orbitales del metal y del grupo imina implicados en la TC, como consecuencia de una mayor longitud de la cadena metilénica que permitiría un mejor acomodo de sus enlaces fuera del plano del metal (Anexo 3).

Los espectros del complejo de cobre $[\text{CuHacfDPT}]^+$ son dependientes de la fuerza dador del solvente, es posible apreciar una transición gradual entre la simetría plana y la simetría cercana a la octaédrica considerándose como una distorsión tetragonal (figura.5). La acción del solvente se dará a través de la coordinación de sus moléculas a lo largo del eje z , por tanto en un campo cuadrado plano los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ no se ven afectados por no presentar componente z y la separación entre ellos corresponde al desdoblamiento $10 Dq$ en un complejo hipotético de simetría octaédrica pura. En este complejo este desdoblamiento se aprecia como un hombro en los espectros de MeOH y DMF entre 620 - 660 nm. A medida que la distorsión tetragonal se aproxima a la configuración octaédrica la fuerza del campo z se aproxima a x e y y la transición $d_{xz,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ disminuye y se asemeja a $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$. En este complejo de cobre $[\text{CuHacfDPT}]^+$ ésta transición se exhibe como bandas anchas que se desplazan según la basicidad del solvente según se incremente su número de coordinación: 544 nm en CHCl_3 , 560 nm en CH_3OH , 566 nm en DMF y 594 nm en Py. Una tercera transición $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$, debe disminuir según se incremente la basicidad del solvente hasta

desaparecer en el caso extremo octaédrico conforme z^2 y $x^2 - y^2$ se unan para producir los orbitales degenerados e_g . Esta transición no se observa en el complejo.

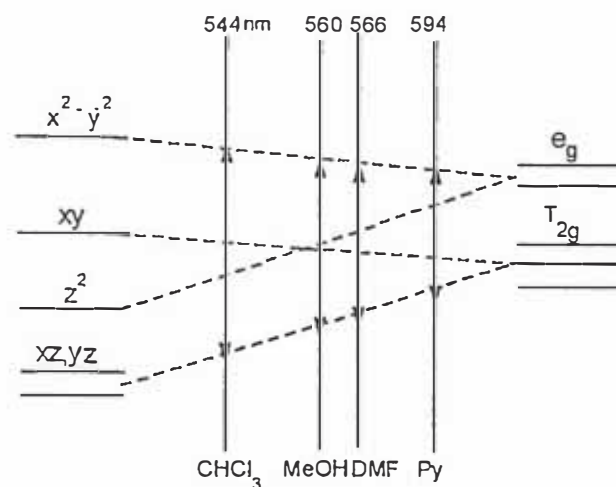


Figura 5 .Transición gradual entre la simetría cuadrada plana (izquierda) y la simetría octaédrica (derecha) llevada a cabo por coordinación en el eje axial de moléculas de los solventes empleados.

De esta descripción se puede decir que el complejo de cobre $[CuHacfDPT]^+$ tiene una coordinación cuadrada plana sujeta a una distorsión tetragonal según la basicidad del solvente empleado en su disolución. Además no se observan bandas de TC probablemente a consecuencia de una disposición poco favorable de interacción de los orbitales del metal y del grupo imina que participan en esta transferencia (Anexo 3).

1. Espectroscopia IR

Los espectros IR (Anexo 5, figs.9, 10) muestran el cambio que sufre el ligando antes y después de coordinarse. Las bandas características de estos complejos con respecto a su ligando se muestra en la tabla 18.

Tabla 18. - Bandas IR más significativas de los compuestos preparados

Compuesto	v(O-H)	v(N-H)	v(C-H)	v(C=N)	δ (NH ₂)	v(C=C)	δ (CH ₂)	v ₃ (Cl-O)	δ L(C-H)	v ₄ (Cl-O)
H ₂ acDPPT	3500f,a	3400f	2941-2850d	1615mf	1612mf	1559mf	1437f		764m	
[Ni(HacfDPT)]ClO ₄	3450d	3228,3041f	2967-2846m	1597f	1572f	1529f	1436f	1154,1116,1080f	775f	636,624f
[Cu(HacfDPT)]ClO ₄	3453d	3256,3154m	2934-2886m	1596f	1580f	1531f	1441f	1145,1119,1085d	773m	637,625f

mf = muy fuerte ; f = fuerte ; m = media ; d = débil ; a = ancha

En general los espectros IR de los complejos de cobre (II) y níquel (II) son muy semejantes entre sí, y no se diferencian mucho de los espectros característicos de los ligandos libres, salvo por la aparición de nuevas bandas debido a la absorción del anión, las mismas que no complican los espectros.

Las principales bandas observadas son:

1. - Dos bandas de intensidad media centradas a 3228, 3041 cm^{-1} para el complejo de níquel y a 3256, 3154 cm^{-1} para el complejo de cobre, siendo la de mayor frecuencia de menor intensidad que la de menor frecuencia. Estas bandas corresponden a las dos bandas de absorción características de la amina primaria en la región $\nu(\text{NH}_2)$ simétrica y asimétrica. Es posible observar dos pequeños hombros junto a estas bandas que tendrían a desdoblarlas como ocurría en el caso de los complejos del ligando anterior.

La muy débil banda de absorción debido a la vibración $\nu(\text{NH})$ de la amina secundaria se encontraría solapada entre las bandas simétrica y asimétrica de la amina primaria, $\nu(\text{NH}_2)$.

La absorción de estas dos bandas intensas muy bien resueltas indicaría la presencia de una amina primaria terminal no reaccionada propia del ligando asimétrico.

2. - Bandas de escasa intensidad comprendidas entre 2967 - 2846 cm^{-1} para el complejo de níquel y a 2934 - 2886 cm^{-1} para el complejo de cobre. Estas bandas se atribuyen a los modos de vibración $\nu(\text{CH}_2)$ del grupo metileno, que tienen intensidades más bajas comparadas a los modos $\nu(\text{NH}_2)$ de la amina primaria.

3. - Una banda intensa centrada a 1597 cm^{-1} para el complejo de níquel y de mayor intensidad centrada a 1596 cm^{-1} para el complejo de cobre. Esta banda se asigna al modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino de la parte de la 2-hidroxiacetofenona.

4. - Una banda intensa centrada a 1572 cm^{-1} para el complejo de níquel y a 1580 cm^{-1} para el complejo de cobre. Esta banda se asigna al modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ de la parte del anillo aromático de la 2-hidroxiacetofenona.

5. - Una banda intensa centrada a 1529 cm^{-1} para el complejo de níquel y a 1531 cm^{-1} para el complejo de cobre. Esta banda se asigna al modo de deformación $\delta(\text{NH}_2)$ de la amina terminal del ligando asimétrico.

6. - Una banda intensa centrada a 1436 cm^{-1} para el complejo de níquel y a 1441 cm^{-1} para el complejo de cobre. Esta banda es el resultado del modo de deformación $\delta(\text{CH}_2)$ de los etanos disustituídos de la parte de la triamina.

7. - Una banda ancha y muy intensa, débilmente desdoblada a frecuencias de $1154, 1116, 1080\text{ cm}^{-1}$ y otra muy aguda y de menor intensidad ligeramente desdoblada a frecuencias de $636, 624\text{ cm}^{-1}$ son observadas para el complejo de níquel. Bandas similares son obtenidas para el complejo de cobre, la primera aparece a frecuencias de $1145, 1119, 1085\text{ cm}^{-1}$ y la segunda a frecuencias de $636, 625\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas corresponden a los modos de vibración $\nu_3(\text{Cl-O})$ y $\nu_4(\text{Cl-O})$ característicos del anión perclorato. Aparecen débilmente desdobladas a causa de la baja simetría del campo cristalino en el que se encuentra este ion, lo que ocasiona ligeras distorsiones en su simetría T_d reduciéndose a otros grupos puntuales donde existen nuevas bandas activas en el IR ⁶¹⁻⁶³.

8. - Una banda intensa centrada a 775 cm^{-1} para el complejo de níquel y a 773 cm^{-1} para el complejo de cobre. Esta banda se asigna a un modo de deformación fuera del plano $\delta_{\perp}(\text{C-H})$ del enlace C-H.

Como resumen del estudio comparativo de los espectros de estos complejos frente a sus ligandos, se puede decir:

1. - En la zona de $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$ se observa la desaparición de la banda de absorción O-H que aparecía como una banda ancha e intensa en el ligando libre, lo que indicaría su desprotonación por la coordinación, en vez de esto se observa dos bandas intensas muy bien resueltas que indicarían la presencia de una amina primaria no reaccionada, propia del ligando asimétrico.

2. - La banda asignada a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino sufre ligeros desplazamientos (18 y 19 cm^{-1} para los complejos de níquel y cobre respectivamente) hacia números de onda menores, siendo esto indicativo de la coordinación de los ligandos al centro metálico por el átomo de nitrógeno del grupo imínico,

Esta disminución del desplazamiento, como se indicó para el ligando anterior es consecuencia de la retrodonación de carga de orbitales d del metal al orbital π^* del grupo imino, que ocasiona la disminución de la frecuencia $\nu\text{C}=\text{N}$, al mismo tiempo que la constante de fuerza del enlace por estar relacionadas proporcionalmente por la reducción del orden de enlace del grupo imino.

3. - La banda asignada al modo de deformación $\delta(\text{NH}_2)$ de la amina primaria aparece desplazada en los complejos (30 y 28 cm^{-1} para los complejos de níquel y cobre respectivamente) hacia números de onda más bajos, debido a que el grupo amino está involucrado en la coordinación del ion metálico central.

4. - La observación de nuevas bandas próximas a 1100 y 625 cm^{-1} débilmente desdobladas, están asociadas a los modos de vibración $\nu_3(\text{Cl-O})$ y $\nu_4(\text{Cl-O})$ del ion perclorato en un ambiente de baja simetría.

Por lo tanto y como conclusión del estudio vibracional IR de estos complejos, se puede decir que al igual que el complejo anterior el ligando está coordinado al ion central y que el ion perclorato actúa como contraión.

Espectroscopia RMN ^1H

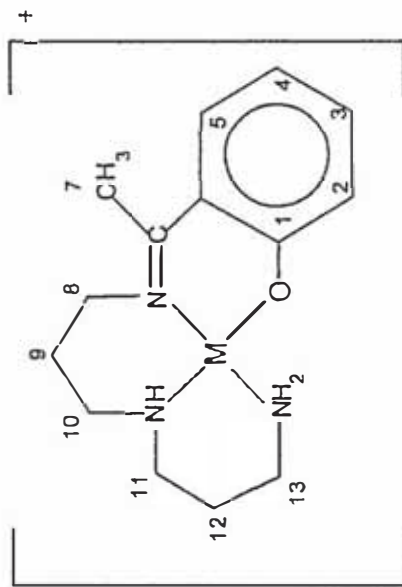
Debido al comportamiento diamagnético del complejo de níquel es posible su caracterización por espectroscopia de RMN ^1H .

El espectro de este complejo (Anexo 5, Fig.14) muestra señales características que se recogen en la tabla 19.

Tabla 19. - Desplazamiento químico *H* relativo al TMS (ppm)

Compuesto	H(5)	H(3)	H(2)	H(4)	H(7)	H(8)	H(13)	H(9)	H(12)	H(10)	H(11)	H(NH ₂)	H(NH)	II(OII)
H ₂ acfdPT	7.6 _d	7.25 _t	6.75 _m	2.35 _s	2.35 _s	3.6 _t	1.8	1.5 _q		2.6 _m				
	7.5	7.3	6.9 _d	6.75 _t	2.35 _s	3.65 _t	1.95 _t	1.65 _q		2.8	-- 2.7 _m	1.5 _{s,a}		16.5 _{s,a}
[Ni(HacfdPT)]ClO ₄	7.65 _d	7.25 _t	6.75	2.5 _s	2.5 _s	3.6	2.0	1.8		3.0	-- 2.95	2.3		

m=multiplete; d=doblete; t=tripleto; a=ancho



Las señales más características para este complejo son:

1. - Un grupo de señales entre 7.65 - 6.75 ppm asignable a los hidrógenos del anillo bencénico de la parte de la 2-hidroxiacetofenona.

2. - Señales asignables al disolvente deuterado a 3.4 y 2.6 ppm.

3. - Un grupo de señales agudas entre 3.6 - 1.8 ppm donde no se observa desdoblamiento por su baja intensidad, asignable a los grupo metilénicos de la parte de la 2-hidroxiacetofenona. La ausencia de un grupo de señales adicional, muestra que en el tiempo que se registró el espectro luego de su disolución, no existe tendencia hacia una segunda conformación originada por un equilibrio entre geometrías a consecuencia de la coordinación del disolvente, probablemente debido a razones estéricas ya que el ligando forma anillos de 6 miembros con el metal, encontrándose menos tensionada.

4. - Un singlete intenso a 2.5 ppm asignable al grupo $-CH_3$ de la 2-hidroxiacetofenona, bajo un desapantallamiento anisotrópico del grupo imina..

5. - Una señal ancha a 10.6 ppm correspondiente a una impureza en el disolvente utilizado, asignado por comparación con un espectro del disolvente (Anexo 5, fig. 14).

Un estudio comparativo de las señales de los espectros de este complejo frente a su ligando en $DMSO-d^6$, se puede decir:

1. - La señal que aparecía a ~ 8.3 ppm asignada a un hidrógeno imínico de un resto de salicilaldehído, desaparece a consecuencia de una mayor pureza.

2. - El grupo de señales de los hidrógenos del anillo bencénico no sufre modificación alguna, se mantiene en el rango de 7.6 - 6.75 ppm por encontrarse alejado del centro de coordinación.

3. - El grupo de señales correspondiente a los grupos $-CH_2$ de la parte de la triamina, sufre un desplazamiento hacia campos ligeramente más bajo, manteniéndose igual en número.

4. - No es posible observar, al igual que en el ligando la señal correspondiente al grupo $-NH_2$, ya que esta se presenta como una banda ancha y en la misma región que los hidrógenos del grupo $-CH_2$ ubicados a campos más altos.

Resultado adicional

Se hizo un estudio de difracción de rayos X para el cristal obtenido del complejo $[Ni(HacDPT)]ClO_4$ luego de una cristalización en condiciones adecuadas.

Este resultado será objeto de otro estudio, pero se menciona para confirmar la geometría, disposición de los enlaces y composición, obtenidos según las técnicas auxiliares (Figura 7):

- Geometría plana, según el momento magnético y espectro UV-Vis
- Enlaces del ligando fuera del plano del metal, estando menos favorecida la transición de Transferencia de carga en el espectro UV-Vis.
- Composición, $[MC_{14}H_{22}N_3O]ClO_4$, según el análisis elemental.

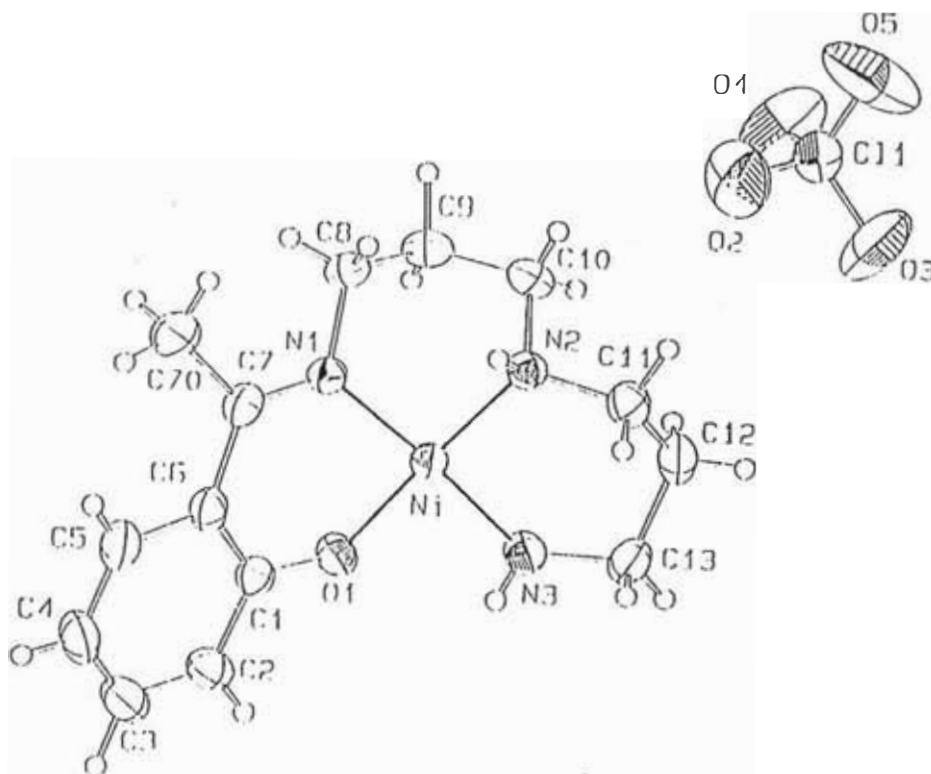


Figura 7. Difracción de rayos X del complejo $[Ni(HacDPT)]ClO_4$

IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1.- Se ha sintetizado los ligandos H₂acfDET y H₂acfDPT del tipo tetradentados asimétricos con una esfera de coordinación N₃O, siguiendo el método de reacción en concentración diluida y adición lenta de los reactivos (método de Costes²³).

2. - Los ligandos obtenidos forman complejos catiónicos con los iones metálicos níquel (II) y cobre (II), aislados en forma de percloratos.

3. - Los estudios realizados a los complejos de níquel (II) y cobre (II) se han hecho por métodos auxiliares de caracterización, por la falta de obtención de cristales para su estudio de difracción de rayos X que reforzarían los resultados obtenidos.

4. - El estudio de las señales de los espectros de RMN ¹H de los complejos de níquel diamagnéticos, indica que la longitud de la cadena metilénica de la triamina utilizada en la síntesis de sus ligandos, influyen en la aparición de señales adicionales en DMSO-d⁶, para el complejo con menor longitud de la cadena, probablemente a causa de un equilibrio de geometría tratando de disminuir la tensión de los enlaces del anillo de 5 miembros formado al coordinar. En el complejo con mayor longitud de la cadena, este efecto no ocurre, probablemente por una mejor disposición de sus enlaces en el anillo de 6 miembros formado.

5. - El estudio del espectro UV-Vis de los complejos de cobre (II) se ve influenciado también, por la longitud de la cadena metilénica de sus respectivas triaminas, permitiendo la aparición de bandas de transferencia de carga para el complejo [Cu(HacfDET)]ClO₄ donde, la menor longitud de esta cadena probablemente impide que la disposición de sus enlaces se alejen del plano del metal, favoreciendo una mejor disposición de los orbitales participantes en la TC, en el complejo [Cu(HacfDPT)]ClO₄ estas bandas no se presentan ya que la mayor longitud de la cadena estaría permitiendo una mejor disposición de los enlaces, fuera del plano del metal.

6. - Los ligandos obtenidos, pueden ser usados en la síntesis de nuevos ligandos y complejos, haciendo reaccionar su grupo amina terminal.

VI

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ohiai, E., "*Química Bioinorgánica*", Ed. Reverté S.A., España, 1985, pp 228-240.
- 2.- Baran E.J., "*Bioinorgánica*", Ed. McGraw-Hill, España, 1994, pp 109-115 .
- 3.- Greenwood N.N., Earnshaw A., "*Chemistry of the Elements*", Ed. Pergamon Press, Oxford, 1984, pp 1383-1386, 1345-1349.
- 4.- Cotton F.A., Wilkinson G., "*Advanced Inorganic Chemistry*", 5ª Ed., Wiley Interscience, New York, 1988, pp 947-955, 978-982.
- 5.- Kendrick M.J., "*Metals in Biological System*", Ed. Ellis Horwood. Series in Inorganic Chemistry, 1992.
- 6.- Herlocker D.W., Drago R.S., Meek V.I., *Inorg. Chem.*, 5, 2009 (1966).
- 7.- Karayannis N.M., Pytlewsky L.L., Mikulsky, *Coord. Chem. Rev.*, 11, 93 (1973).
- 8.- Schiff H., *Ann. Phys.*, 150, 193 (1869).
- 9.- Taylor G.A. "*Química Orgánica*". Ed. Alhambra , España, 1974, p. 80.
- 10.- Fenton D.E., Vigato P.A., *Chem. Soc. Rev.*, 17, 69 (1988).
- 11.- West B.O., *Rev. Pure Appl. Chem.*, 10, 207 (1960).
- 12.- Holm R.H., Everett G.W., Chakravorthy A., *Prog. Inorg. Chem.*, 7, 83 (1966).
- 13.- West B.O., "*New pathways in Inorganic Chemistry*", Cambridge University Press, (1968), p 303.
- 14.- Dwyer F.P., Mellor D.P., "*Chelating agents and metal chelates*", Academic Press, Londres, 1964.
- 15.- Britnell D., Fowles G.W.A., Rice D.A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 213 (1975).
- 16.- Kuma H., Yamada S., *Inorg. Chim. Acta*, 15, 213 (1982).
- 17.- Niswander R.H., St. Clair A.K., Edmonson R.S., Taylor L.T., *Inorg. Chem.*, 14, 478 (1975).
- 18.- Sacconi L., *Coord. Chem. Rev.*, 1, 126 (1966).
- 19.- Calligaris M., Nordin G., Randaccio L., *Coord. Chem. Rev.*, 7, 385 (1972).
- 20.- Calderazzo F., Floriani C., Henri R., L'Eplattenier F., *J. Chem. Soc. (A)*, 1378 (1969).
- 21.- Maslen H.S., Waters T.N., *Coord. Chem. Rev.*, 17, 137 (1978).
- 22.- Yamada S., *Coord. Chem. Rev.*, 1, 415 (1966).
- 23.- Cros G., Costes J.P., *C.R.Acad. Sci. Ser 2*, 294, 173 (1985).
- 24.- Costes J.P., Fenton D.E., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2235 (1983).
- 25.- Elder R.C., *Aus. J. Chem.*, 31, 35 (1978).
- 26.- Goodwin H.A., Lions F., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5013 (1960).

- 27.- Braithwaite A.C., Rikard C.E.F., Waters T.N., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 2149 (1970).
- 28.- Wallis W.N., Cummings S.C., *Inorg. Chem.*, 13, 991 (1974).
- 29.- Beckingsale P.G., Morcom A.T., Rikard C.E.F., Waters T.N., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 2135 (1977).
- 30.- Summerton A.P., Diamantis A.A., Snow M.R., *Inorg. Chim. Acta*, 27, 123 (1978).
- 31.- Costes J.P., *Trans. Metal Chem.*, 10, 185 (1985).
- 32.- Costes J.P., Dahan F., Laurent J.P., *Inorg. Chem.*, 24, 1018 (1985).
- 33.- Costes J.P., Dahan F., Laurent J.P., *J. Coord. Chem.*, 13, 355 (1984).
- 34.- Costes J.P., Dahan F., Laurent J.P., *Inorg. Chem.*, 25, 413 (1986).
- 35.- Costes J.P., Serra J.F., Dahan F., Laurent J.P., *Inorg. Chem.*, 25, 2790 (1986).
- 36.- Allinger N., Cava M.P., De Jongh D.C., Lebel N.A., Stevens C.L. "*Química Orgánica*". Ed. Reverté S.A., Barcelona 1976, p. 105.
- 37.- Wingrove A.S., Caret R.L., "*Química Orgánica*", De. Harla, México(1984), pp 864-865.
- 38.- Burton D.J., Routh J.I. "*Química Orgánica y Bioquímica*", Ed. Interamericana S.A., México 1977, p. 189.
- 39.- Christen H.R. "*Fundamentos de química Orgánica*", Ed. Alhambra S.A., Barcelona 1983, pp 225-226.
- 40.- Fieser L.S., Fieser M., "*Química Orgánica Superior*", Ed. Grijalbo S.A., México, 1966, pp 677-679.
- 41.- Metzler D.E., "*Bioquímica*", Ediciones Omega S.A., Barcelona 1981, pp 834-837.
- 42.- Tuck D.G., *Pure Appl. Chem.*, 51, 2005 (1979).
- 43.- Stephens F.S., *J. Chem., Soc. (A)*, Parte I, 883 (1969).
44. Stephens F.S., *J. Chem., Soc. (A)*, Parte II, 2233 (1969).
- 45.- Subramaniam V., Hoggard P.E., *Inorg. Chim. Acta*, 155, 161 (1989).
- 46.- Schmidtke H.H., Garthhof D., *Inorg. Chim. Acta*, 2, 357 (1968).
- 47.- Mukherjee M., Mukherjee A.K. Pariya C., Chaudhuri N. R., *Acta Cryst.*, C51, 1543 (1995).
- 48.- Zongwan M., Degang F., Qinwei H., Wenxia T., Kaibei Y., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3169 (1993).
- 49.- Rotondo E., Priolo F.C. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1825 (1980).

- 50.- Hancock R.D., Cukrowski Y., Cukrowka E., Hosken G., Iccharan V., Gansow O.A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2629 (1994).
- 51.- Kambayashi H. Yuzurihara J., Masuda Y., Nakagawa H., Linert W., Fukuda Y., *Z. Naturforsch.*, 50b, 536 (1995).
- 52.- Drew M., Nelson J., Nelson M., *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1678 (1981).
- 53.- Wallis W.N., Cummings S.C., *Inorg. Chem.*, 13, 988 (1974).
- 54.- Prince R.H. , Stotter D.A., *Inorg. Chim. Acta* , 10, 89 (1974).
- 55.- Kwiatkowski E., Kwiatkowski M., Olechnowicz A., Ossowski T., Koscioszko B., Dettlaff-Weglikowska, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 21, 75 (1995).
- 56.- Kwiatkowski E., Kwiatkowski M., Olechnowicz A., Bandoli G., Dolmella A., *Inorg. Chim. Acta*, 201 ,177 (1992).
- 57.- Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W., "Tabla para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", Ed. Alhambra S.A., España ,1981, pp H5, H10, H255, H365.
- 58.- Schmidtke H., Garthoff D., *Inorg. Chim. Acta*, 357 (1968).
- 59.- Trendafilova N., Nikolov G., Bauer G., Keilner R., *Inorg. Chim. Acta*, 210, 77 (1992).
- 60.- Pouchert Ch., "The Aldrich Library of FT-IR Spectra", Edition III (1981).
- 61.- Nakamoto K., "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Ed. Wiley, New York, 1970, pp. 230-236.
- 62.- Hathaway J., Underhill E., *J. Chem. Soc.*, 3705 (1960).
- 63.- Hathaway J., Underhill E., *J. Chem. Soc.*, 3091 (1961).
- 64.- Costes J.P., Fernández M.I., *Inorg. Chim. Acta*, 237, 57 (1995).
- 65.- Costes J.P., Fernández M.I., *Inorg. Chim. Acta*, 173, 247 (1990).
- 66.- Burke P., McMillin D., *J. Chem.Soc. Dalton*, 1794 (1980).
- 67.- Pouchert Ch., "The Aldrich Library of NMR Spectra", Aldrich Chemical Company, Edition II, Vol. I y II (1983).
- 68.- Pasto D., Johnson C., "Determinación de Estructuras Orgánicas", Ed. Reverté S.A., España, 1977, pp 187-193.
- 69.- Dudek G. Dudek E., *Tetrahedrom*, 23, 3245 (1967)
- 70.- Angelici R., "Técnicas y síntesis de Química Inorgánica", Ed. Reverté S.A., España, (1979) p.138.