

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

FACULTAD DE QUIMICA

\*-\*-\*-\*-\*

COMPLEJOS DE BASES DE SCHIFF CON

:Cu(II) Y Ni(II)

MEMORIA que para aspirar al grado  
de Doctor presenta, ante la Facultad  
de Química, el Lcdo. PEDRO NUÑEZ  
COELLO

La Laguna, Abril de 1985.



ALFREDO MEDEROS PEREZ, PROFESOR TITULAR DE QUIMICA  
INORGANICA EN LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD  
DE LA LAGUNA.

CERTIFICO:

Que la presente Memoria titulada "COMPLEJOS DE  
DE BASES DE SCHIFF CON Cu(II) Y Ni(II)", que presenta  
el Lcdo. PEDRO NUNEZ COELLO, para aspirar al grado de  
Doctor en Ciencias Químicas, se ha realizado en el  
Departamento de Química Inorgánica de la Universidad  
de La Laguna, bajo mi dirección y la de los doctores  
Medina Ortega y García Manrique, y autorizo con esta  
fecha su presentación.

La Laguna, a 19 de Abril de 1985.



La parte experimental de este trabajo ha sido realizada en los Laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de La Laguna, durante los años 1981-1985, bajo la dirección de los Doctores D.Alfredo Mederos Pérez, D.Antonio Medina Ortega y D.Francisco García Manrique, a los cuales deseo expresar mi profundo agradecimiento.

Del mismo modo, quiero dejar constancia de mi gratitud al Dr.D. Matias Lopez Rodríguez, quien ha hecho posible la determinación por R-X de la estructura cristalina, que se presenta en esta memoria.

De otra parte, deseo asimismo manifestar mi agradecimiento a los compañeros todos del Departamento de Química Inorgánica por el trato recibido y por la generosidad y ayuda prestada, especialmente al Dr.D. Pedro Gili, que colaboró en el estudio de los difractogramas en polvo.

También quiero agradecer, por su colaboración y ayuda, desinteresada en todo momento, en la utilización de determinadas técnicas, a los miembros de los siguientes centros: I.U.Q.O., I.P.N.D. del C.S.I.C., Dpto de Edafología, Dpto. de Química Técnica, Dpto de Química Analítica y Laboratorios de C.E.P.S.A..

Por último, faltaría a un deber de lealtad si no dejase patente mi reconocimiento, a título póstumo, al que fuera Director del Departamento de Química Inorgánica, D. Benito Rodríguez Rios, que de alguna manera ha contribuido en mi formación humana y científica.

La Laguna, Abril de 1985.

A May, mi esposa.

A mis padres y a Gladys.

## INDICE

\*\*\*\*\*

Indice.....	i
Abreviaturas de ligandos.....	iv
Introducción.....	
Capítulo I : Ligandos Sal-3,4-t y Sal-3,4-Cl.....	
I.1 Obtención.....	10
I.2 Espectros Ir.....	14
I.3 Espectros de RMN.....	25
I.4 Espectros electrónicos.....	36
I.5 Espectros de masas.....	46
I.6 Difractogramas en polvo.....	53
I.7 Bibliografía.....	57
-----	
Capítulo II.- Complejos Ni(sal-3,4-t), Cu(sal-3,4-t), Ni(sal-3,4-Cl) y Cu(sal-3,4-Cl).....	
II.1 Obtención.....	61
II.2 Espectros Ir.....	66
II.3 Medidas magnéticas.....	78
II.4 Espectros electrónicos.....	90
II.5 Espectros de RMN.....	109

II.6 Espectros de masas.....	115
II.7 Difractogramas en polvo.....	119
II.8 Bibliografía.....	124

-----

Capítulo III : Ligando Aacen.....

III.1 Obtención.....	128
III.2 Espectros Ir.....	134
III.3 Espectros de RMN.....	146
III.4 Espectros electrónicos.....	155
III.5 Espectros de masas.....	160
III.6 Bibliografía.....	166

-----

Capítulo IV.- Complejos Cu(aacen), Cu-Cu(aacen), Ni(aacen) y  
Ni-Ni(aacen).....

IV.1 Obtención.....	169
IV.2 Espectros Ir.....	175
IV.3 Medidas magnéticas.....	188
IV.4 Espectros de RMN.....	201
IV.5 Espectros electrónicos.....	209
IV.6 Espectros de masas.....	222
IV.7 Estructura cristalina.....	230
IV.8 Bibliografía.....	238

-----

Capítulo V : Ligandos Tryaap y Tryaac.....

V.1 Obtención.....	241
V.2 Espectros Ir.....	245
V.3 Espectros de RMN.....	256
V.4 Espectros electrónicos.....	267

V.5 Espectros de masas.....	272
V.6 Bibliografía.....	279

-----

Capítulo VI.- Complejos Cu(tryaap) y Cu(tryaac).....	
VI.1 Obtención.....	280
VI.2 Espectros Ir.....	284
VI.3 Medidas magnéticas.....	291
VI.4 Espectros electrónicos.....	298
VI.5 Bibliografía.....	306

-----

Conclusiones.....	308
Apéndice I: Aparatos utilizados.....	312
Apéndice II: Factores de estructura.....	315

ABREVIATURAS DE LOS LIGANDOS QUE FIGURAN EN ESTA MEMORIA.-

-----		
Productos condensados		
-----		
Acacen	etilendiamina	acetilacetona
Acac-m-fen	m-fenilendiamina	acetilacetona
Acac-p-fen	p-fenilendiamina	acetilacetona
Salen	etilendiamina	salicilaldehído
Sal-3,4-Cl	3,4-clorofenilendiamina	salicilaldehído
Sal-3,4-t	3,4-toluendiamina	salicilaldehído
Sal-2,4-t	2,4-toluendiamina	salicilaldehído
Sal-m-fen	m-fenilendiamina	salicilaldehído
Sal-o-fen	o-fenilendiamina	salicilaldehído
Apen	etilendiamina	2-acetilfenol
Aapen	etilendiamina	2-acetoacetilfenol
Aappen	1,2-propilendiamina	2-acetoacetilfenol
Aacen	etilendiamina	4-metil-2-aceto- acetilfenol
Tryaac	triptamina(x)	"
Tryasp	triptamina(x)	2-acetoacetilfenol

-----  
 La relación amina/carbonilo= 1/2 (excepto, los marcados con (x) que es 1/1).  
 -----

I N T R O D U C C I O N

## INTRODUCCION

El presente trabajo está enmarcado dentro de una de las líneas de Investigación del Departamento de Química Inorgánica, línea que se ocupa del estudio de complejos de metales de transición con bases de Schiff como ligandos y que fue iniciada en la primera mitad de la pasada década por los doctores Mederos, García Manrique y Medina Ortega.

Las bases de Schiff son uno de los tipos de ligandos más ampliamente utilizados (1), debido a la enorme cantidad de estereoquímicas a que pueden dar lugar, permitiendo así un mejor conocimiento de las propiedades coordinantes de los distintos iones metálicos y su repercusión, entre otros, en un mejor conocimiento de procesos catalíticos, reacciones bioquímicas y síntesis orgánicas en las que intervienen iones metálicos y bases de Schiff. En general, las bases de Schiff contienen como átomos dadores N y O, aunque se conocen también con átomos de N solamente, o con átomos de N y S. La bibliografía al respecto es prolífica y gran parte de la misma ya ha sido recopilada en trabajos anteriores realizados en nuestro Departamento (2)(3)(4), debiendo citar además otras

revisiones (5)(6)(7)(8), y fundamentalmente las más recientes referentes a ligandos dinucleantes (9)(10).

En esta memoria se preparan y caracterizan tres tipos de bases de Schiff muy diferentes entre sí, desde el punto de vista de la coordinación: dos tetradentadas, una hexadentada (dinucleante) y dos tridentadas.

Como contribución al estudio de bases de Schiff derivadas de diaminas aromáticas, en trabajos ya publicados hemos comunicado el estudio de los ligandos Sal-m-fen, Sal-2,4-t y acac-m-fen (2). La preparación de estas bases tenía como objeto principal su utilización como ligandos tetradentados con iones divalentes de transición, y dentro de esta línea se preparan y estudian los complejos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) con las bases Sal-m-fen y Sal-2,4-t y los de Co(II) y Cu(II) con la base acac-m-fen. Característica común de estas bases es ser derivadas de m-fenilendiaminas, siendo la especial conformación del ligando con los átomos de N en posición meta sobre el anillo aromático, la que facilita, al actuar el ligando como puente, la formación de complejos dimeros. Ello ha sido comprobado por nosotros mediante espectrometría de masas en el caso de los complejos  $\text{Co}_2(\text{acac-m-fen})_2$  y  $\text{Cu}_2(\text{acac-m-fen})_2$  (2), y confirmado mediante la determinación por R-X de la estructura del complejo  $\text{Cu}_2(\text{sa-m-fen})_2$  (11). Otros autores también han encontrado evidencias de la formación de complejos dimeros con bases de Schiff derivadas de m-fenilendiaminas o 2,6-diaminopiridinas (12)(13)(14).

Hemos considerado de interés seguir estudiando la influencia que tiene la conformación del ligando en la posible

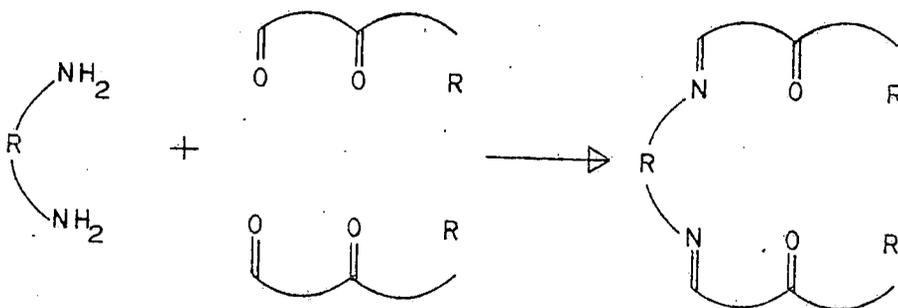
dimerización o polimerización del complejo. Las bases de Schiff derivadas de diaminas aromáticas son un buen ejemplo de esta influencia, según los átomos de N de la diamina se sitúan en posiciones orto, meta y para.

En esta memoria se preparan y estudian las bases de Schiff Sal-3,4-t y sal-3,4-Cl, así como sus complejos con Ni(II) y Cu(II). Se trata de bases tetradentadas, derivadas de o-fenilendiaminas, que pueden formar complejos neutros con cationes divalentes de metales de transición. La base de Schiff Sal-3,4-t y su complejo con Cu(II) fueron preparados por Grubber y col. (15), pero no han sido objeto, hasta ahora, de un estudio estructural sistemático. En particular, al complejo Cu(sal-3,4-t) se le estudiaron sus propiedades magnéticas, utilizándolo posteriormente como "ligando" para formar complejos binucleares. El complejo Ni(sal-3,4-t) se prepara y estudia por primera vez. Del ligando Sal-3,4-Cl y de sus complejos no hemos encontrado datos bibliográficos previos.

Otras bases de Schiff muy interesantes son las dinucleantes. En una importante revisión de Casellato, Vigato, Fenton y Vidali (9) sobre ligandos que permiten la síntesis de complejos homo y heterodinucleares, se recoge el concepto de Rodson sobre ligandos macrocíclicos dinucleante como un ligando "capaz de asegurar la proximidad de dos iones metálicos", y que afirman que esta definición puede extenderse a ligandos acíclicos que tienen similares propiedades. El área de los complejos homodinucleares ha crecido mucho en los últimos 15 años, estimulada por las investigaciones en áreas como los metaloenzimas, catálisis homogénea, conductividad eléctrica, y

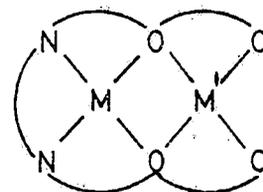
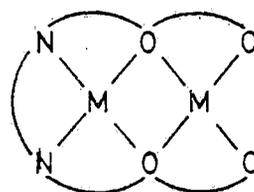
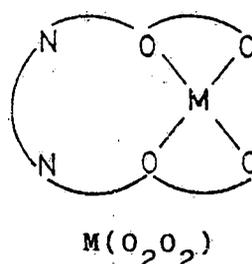
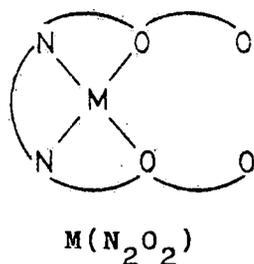
procesos de intercambio magnético, y de ahí, las amplias revisiones efectuadas (6)(8).

La reacción de una  $\alpha\beta$ -diamina con una función ceto terminal perteneciente a una  $\beta$ -tricetona, ceto-fenol o ácido cetocarboxílico conducen a la formación de una base de Schiff con dos huecos de coordinación disponibles, adyacentes, pero no equivalentes: uno de estos huecos se parece a una base de Schiff, y se designa  $N_2O_2$ , y el otro hueco puede compararse con una  $\beta$ -dicetona, un ceto-fenol o un ácido cetocarboxílico, y se designa por tanto  $O_2O_2$ .



La complejación de un ligando de esta clase con un catión metálico para formar complejos mononucleares, conduce a la posibilidad de formación de dos isómeros, según ocupen el hueco de coordinación  $N_2O_2$ , o el  $O_2O_2$ . La preferencia por un determinado lugar está en función de la mayor o menor dureza o blandura del catión correspondiente, así como del tamaño. El complejo mononuclear puro, después de identificado, puede entonces ser tratado con un segundo catión metálico para dar

lugar al complejo dinuclear.



Entre las reacciones de cetofenoles con  $\alpha\omega$ -diaminas está la reacción de o-acetoacetilfenol con etilendiamina para dar la base de Schiff correspondiente (16), que fue caracterizada usando espectroscopía IR, RMN de  $^1H$  y de  $^{13}C$ , y de masas. Asimismo se demostró (16) que los complejos mononucleares de esta base con Ni(II) ocupan el hueco  $N_2O_2$ , mientras que el catión  $UO_2^{+2}$ , mucho más duro y voluminoso ocupa el  $O_2O_2$ . Con Cu(II), según las condiciones de síntesis, se obtiene uno u otro isómero posicional.

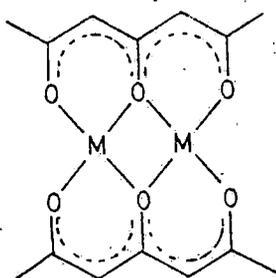
Dentro de esta línea de investigación en la presente memoria preparamos la base de Schiff acíclica dinucleante N,N'-etilendiaminabis[1'-metil-3'-oxo-3'-(2''-hidroxi-5''-metilfenil]propenil, simbolizada aacen, resultante de la condensación de etilendiamina con 4-metil-2-acetoacetilfenol. A partir del ligando aacen se ha preparado los complejos mononucleares y homodinucleares de Ni(II) y Cu(II). Tanto la base, como estos complejos, no han sido preparados hasta el

presente. Además de los estudios espectroscópicos y magnéticos, para el complejo mononuclear de Ni(II) se ha efectuado un análisis de la estructura mediante difracción de rayos X, el primero de esta clase que se realiza en nuestro Departamento.

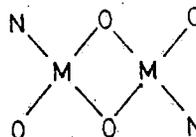
Los ligandos tridentados no satisfacen las necesidades de coordinación de cationes que tienden a la tetra-, penta- o hexacoordinación, como ocurre con los cationes 3d Ni(II) y Cu(II), si se forman complejos monómeros en la relación 1/1. La insaturación coordinativa puede obviarse aumentando el número de coordinación, bien ligando moléculas de disolvente, o bien por dimerización o polimerización de los complejos. Así ocurre con los complejos homodinucleares que forman las  $\beta$ -tricetonas y sus análogos  $\beta$ -cetofenoles, del tipo "A" (17). También entre las bases de Schiff tridentadas se encuentran comportamientos análogos como ocurre con la base salicilidene-o-aminofenol (18), que forma complejos monómeros con el Cu(II), ocupando la piridina el cuarto lugar de coordinación, o complejos homodinucleares del tipo "B".

El complejo mononuclear se comporta como paramagnético normal, mientras que el homodinuclear presenta interacciones antiferromagnéticas. De manera análoga se comportan las bases de Schiff resultantes de condensar el ácido 3-formilsalicílico con alquilaminas, que forman complejos binucleares del tipo anterior con Cu(II) y Ni(II) (19).

Dentro de la línea de investigación, y como última parte de esta memoria, hemos preparado las bases de Schiff tridentadas Tryaap y Tryaac, resultantes de la condensación de



Estructura tipo "A"



Estructura tipo "B"

la triptamina y o-acetocetilfenol y 4-metil-2-acetoacetilfenol, respectivamente. Sintetizadas y caracterizadas se utilizan para obtener los correspondientes complejos con Cu(II). La base Iryaap fue sintetizada por primera vez por Baker y col.(20), pero sólo han sido descritos el análisis elemental, el punto de fusión y el R(f). Con respecto al ligando no hemos encontrado referencias bibliográfica alguna.

Los datos espectroscópicos y magnéticos a temperatura ambiente están de acuerdo con una estructura dímera homodinuclear del tipo "B" para los complejos de Cu(II). De todas formas, solamente un análisis estructural mediante difracción de R-X, que pretendemos realizar en un trabajo próximo, permitirá dilucidar definitivamente esta cuestión.

## BIBLIOGRAFIA.-

(1) Cotton, F.A.; Wilkinson, G.: "Advanced Inorganic Chemistry",  
IV ed.; Wiley, 1980.

(2) Mederos, A.; Manrique, F.G.; Medina, A.;

An.Quim., 76, 33(1980);

76, 37(1980); 77B, 206(1981);

Mederos, A.; Manrique, F.G.; Medina, A.; de la Fuente, G.;

An.Quim., 79B, 377(1983);

Mederos, A.; Manrique, F.G.; Medina, A.; Nuñez;

An.Quim., en prensa.

Rodríguez Ríos, B.; Manrique, F.G.; Mederos, A.; Palacios, M.;

Darriet, J.; Libro homenaje a D. Antonio Gonzalez,

Universidad de La Laguna.

(3) Manrique, F.G.; Tesis Doctoral, La Laguna (1977).

Medina, A.; Tesis Doctoral, La Laguna (1979).

(4) Medina, A.; Tesina Licenciatura, La Laguna, 1975.

García Fdez, M.C.; Tesina Licenciatura, La Laguna (1977).

Nuñez, P.; Tesina Licenciatura, La Laguna, 1980.

Palacios Sanchez, M.; Tesina Licenciatura, La Laguna, 1981.

(5) Calligaris, M.; Nardini, G.; Randaccio, L.; Coord.Chem.Rev.,  
7, 385(1972).

(6) Cassellato, U.; Vidali, M.; Vigato, P.A.; Coord.Chem.Rev.  
23, 31(1977).

(7) Hodgson, D.G.; Prog.Inorg.Chem.; 19, 173(1975).

(8) Groh, S.E.; Israel J.Chem., 15, 277(1976).

(9) Casellato, V.; Vigato, P.A.; Fenton, D.E.; Vidali, M.;  
Chem.Soc.Rev., 8, 199(1979).

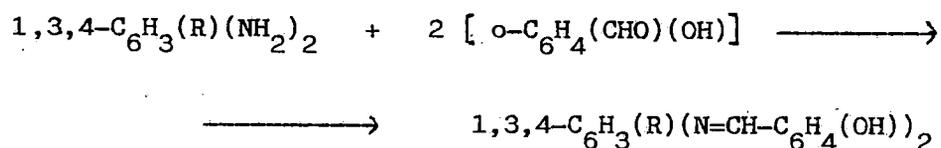
- Fenton, D.E.; y col., J.C.Soc.Dalton, 2741(1984); 2281(1984);  
 2289(1984); 1073(1984); 2241(1983); 2235(1983); 1345(1983);  
 371(1983); 2109(1977); 2101(1977); 2095(1977).
- (10) Nelson, S.; Pure and Appl. Chem., 52, 2461(1980).
- (11) Waters, T.N.; Bear, C.A.; Waters, J.M.; J.Chem.Soc.(A),  
 2494(1970).
- (12) Biradar, N.S.; Locker, A.L.; J.Inorg.Nucl.Chem., 37, 1308(1975).
- (13) Hasty, E.F.; Wilson, L.J.; Hendrickson, D.N.; Inorg.Chem.,  
 17, 1834(1978).
- (14) Singh, D.P.; Chauhan, V.K.; Rana, V.B.; Teotia, M.P.;  
 J.Coord.Chem., 13, 159(1984).
- (15) Gruber, S.J.; Harris, C.M.; Sinn, E.; Inorg.Chem., 7, 268(1968).
- (16) Fenton, D.E.; Gayda, S.E.; Casellato, U.; Vigato, P.A.; Vidal, M.;  
 Inorg.Chim.Acta, 27, 9(1978).
- (17) Vigato, P.A.; Casellato, U.; Tamburini, S.; Milani, F.;  
 Musiani, M.M.; Inorg.Chim.Acta, 61, 89(1982).  
 Vigato, P.A.; Casellato, U.; Tamburini, S.; Stefani, A.;  
 Inorg.Chim.Acta, 69, 45(1983).
- (18) Kogan, V.A.; Zelentsov, V.V.; Osipov, O.A.; Burlov, A.S.;  
 Russian Chem.Rev., 48(7), (1979).
- (19) Tanaka, M.; Okawa, H.; Kida, S.; Hanaoka, I.; Chem.Lett., 71(1974).  
 Tanaka, M.; Okawa, H.; Kida, S.; Tamura, T.; Bull.Chem.Soc.Japan  
 47, 1669(1974).
- (20) Baker, W.; Harborne, J.B.; Ollis, W.D.; J.Chem.Soc., 3215(1952).

C A P I T U L O I

## I.1.- OBTENCION Y PROPIEDADES DE LAS BASES DE SCHIFF Sal-3,4-t y Sal-3,4-Cl .-

Hemos procedido, en primer lugar, a la síntesis de las bases de Schiff resultantes de la condensación de aldehído salicílico con 3,4-toluendiamina o con 3,4-clorofeniléndiamina, denominadas N,N'-3,4-toluenbis-(salicilaldimina), Sal-3,4-t, y N,N'-3,4-clorofenilénbis-(salicilaldimina), Sal-3,4-Cl, respectivamente. El objeto de este trabajo es estudiar su utilización como ligandos tetradentados en compuestos de coordinación con cationes divalentes de metales de transición.

Las bases de Schiff se obtienen haciendo reaccionar un grupo carbonilo con una amina, produciéndose una condensación entre ambos. En nuestro caso, el proceso para ambas bases puede esquematizarse de la siguiente manera:



donde R= CH<sub>3</sub> ó Cl.

Del ligando Sal-3,4-Cl no hemos encontrado datos bibliográficos de una síntesis previa. La base de Schiff Sal-3,4-t, en

cambio, ha sido sintetizada con anterioridad por Grubber y col.(1), pero no ha sido objeto, hasta ahora, de un estudio estructural sistemático, ya que estos autores sólo caracterizan su formación mediante un análisis de C e H, para su posterior utilización como ligando en el complejo de Cu(II).

### **I.1.1.- Síntesis.-**

Hemos partido del aldehído salicílico y de las aminas, 3,4-toluendiamina y 3,4-clorofeniléndiamina. Los reactivos son de la casa Merck y se utilizaron directamente sin previa purificación, aunque tomando la precaución de trabajar en atmósfera inerte.

#### **I.1.1.1.- Síntesis del ligando Sal-3,4-t .-**

" Se prepara una disolución de 3,05gr.(0,025moles) de 3,4-toluendiamina en la mínima cantidad de etanol(95%), haciendo pasar una corriente de argón continuamente através de la misma. A esta disolución, sometida a agitación magnética, se añaden, gota a gota, 6,1gr.(0,05moles) de aldehído salicílico. Lentamente va haciendo su aparición un aceite amarillo oscuro que, al poco tiempo, solidifica formando una masa pétrea y una suspensión de color amarillo claro. Se separa el líquido por decantación, se tritura la masa pétrea y se recristaliza tres veces en metanol. Se obtiene así un producto de color amarillo naranja, dependiendo la tonalidad del color del tamaño de los cristales. El producto se seca bajo lámpara IR y se conserva en un desecador a vacío con

cloruro cálcico."

#### I.1.1.2.- Síntesis del ligando Sal-3,4-Cl.-

" Se disuelven 5,14gr. (0.04mol) en unos 100ml de etanol, bajo corriente de nitrógeno, que se mantiene durante toda la síntesis. Sobre esta disolución se añaden 9.76gr. (0.08mol) de aldehído salicílico, gota a gota y con agitación magnética. Al ir transcurriendo la reacción se observa la formación de un aceite que va cristalizando lentamente en las paredes del recipiente. Se deja en agitación unas horas y se decanta la disolución. El producto sólido es de color marrón claro. Se recristaliza tres veces en etanol; se seca bajo lámpara IR y se guarda en desecador a vacío con cloruro de calcio. "

#### I.1.2.- Análisis elemental.-

Una vez purificadas y secas ambas bases de Schiff, se procedió al análisis elemental de CHN en un analizador automático.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla I.1.1, donde se comparan los valores experimentales con los calculados teóricamente, que, como se puede observar, concuerdan perfectamente. Los datos teóricos se han calculado suponiendo la fórmula empírica y el peso molecular descrito en la tabla I.1.1 para cada compuesto.

### I.1.3.- Propiedades

El producto obtenido a partir de la amina 3,4-toluendiamina es de color amarillo-naranja y con aspecto cristalino. Es estable aire durante semanas. Es insoluble en agua, formándose un sólido blancuzco, que suponemos debido a una hidrólisis parcial de la base de Schiff. Es algo soluble en etanol y metanol; bastante soluble en acetona, cloroformo, piridina y dimetilsulfóxido. Funde a 118C, sin descomponer.

El producto obtenido a partir de 3,4-clorofeniléndiamina es de color marrón claro y aspecto cristalino. La solubilidad es similar a la del ligando anterior. También es estable al aire.

TABLA I.1

compuesto		%C	%H	%N
Sal-3,4-t PM= 330,39	teor.	76,18	5,46	8,38
	calc.	76,36	5,45	8,48
Sal-3,4-Cl PM=350,81	teor.	68,48	4,31	7,99
	calc.	68,30	4,17	7,35
Sal-3,4-t: C H N O ;		Sal-3,4-Cl: C H Cl N O ;		
21 18 2 2		20 15 2 2		

## I.2.- ESPECTROS INFRARROJOS.-

Se ha efectuado un estudio estructural de ambos ligandos en estado sólido, a partir de sus espectro IR, Fig.I.2.2-3, entre 250 y  $4000\text{cm}^{-1}$ . Los espectros se llevaron a cabo empleando KBr (de pureza espectrofotométrica) como agente dispersante.

También se realizaron los espectros IR de los ligandos deuterados, por doble recristalización. Se disolvieron las bases de Schif en cloroformo seco, se añadió agua deuterada y se llevaron a sequedad.

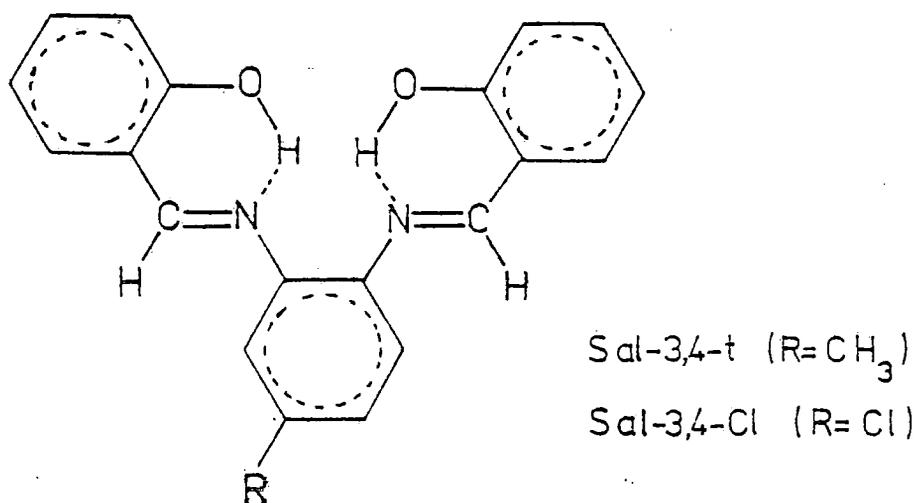


Fig.I.2.1.- Ligandos Sal-3,4-t y Sal-3,4-Cl.-

### I.2.1 Discusión y asignación de las bandas.-

Las Fig.I.2.2-3 suministra los datos experimentales en que basamos la siguiente discusión.

#### I.2.1.1.- Ligando Sal-3,4-t.-

(i) Banda ancha entre  $2600$  y  $3200\text{cm}^{-1}$  y picos a  $2920$ ,  $2850$ ,  $3050$  y  $3020\text{cm}^{-1}$ .-

Cuando el grupo fenólico se encuentra libre la vibración de tensión se presenta por encima de  $3600\text{cm}^{-1}$  (2)(3)(4), pero si se forma enlace de hidrógeno intramolecular la frecuencia de vibración disminuye y la banda se ensancha (5)(6)(7).

Distintos autores (8)(9), han encontrado siempre, en compuestos del tipo de la base estudiada por nosotros, asociaciones de hidrógenos alcohólicos con el nitrógeno imínico, asignando la vibración de tensión correspondiente al enlace O-H a la banda entre  $2400$  y  $3200\text{cm}^{-1}$ .

Bandas anchas a frecuencias mayores se presentan cuando la asociación del hidrógeno se produce con el sistema pi del enlace C=N (10). Así, en esta línea, Martell y Ueno (11) y Kim, Miyake e Imoto (12), en compuestos derivados del ligando acacen, asignan, a esta vibración de tensión, la banda ancha, de intensidad media, en los alrededores de  $3150\text{cm}^{-1}$ , los primeros, y  $3115$ , los segundos. Por otra parte, B.B. Mohapatra y col. (13), en bases de Schiff derivadas de la Sal-m-fen, M. Akbar y S.G. Tech(14), en bases derivadas de salicilaldehído(14) y del 2-hidroxi-1-naftaldehído (15),

asignan la vibración de tensión del enlace O-H a las bandas que aparecen a 3300, 3140 y 3080  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Asignamos, pues, la banda ancha que aparece, en nuestro caso, entre 2600 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , de intensidad media y solapada con los picos que pasamos a estudiar a continuación, a la vibración de tensión de los enlaces O-H fenólicos, con fuerte asociación intramolecular con los nitrógenos imínicos.

Las frecuencias de vibración de tensión de los enlaces C-H en compuestos aromáticos y en compuestos de cadena abierta originan bandas por encima y por debajo, respectivamente, de 3000  $\text{cm}^{-1}$  (16).

En el caso de los compuestos aromáticos, las frecuencias vibracionales de los C-H suelen presentarse entre 3010 y 3040  $\text{cm}^{-1}$  (17)(18). Estas bandas aparecen frecuentemente oscurecidas y solapadas (19) con la ancha banda debida a la vibración de tensión de los enlaces O-H, como se ha encontrado en muchos compuestos de este tipo (20).

Asignamos, por tanto, las bandas a 3020 y 3050  $\text{cm}^{-1}$  a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H aromáticos.

La vibración de tensión de los enlaces C-H en los grupos metilos originan dos bandas de absorción en los alrededores de 2960 y 2870  $\text{cm}^{-1}$  en los hidrocarburos (21). Asignamos, pues, las débiles bandas a 2850, 2920 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H del metilo, así como a los C-H imínicos.

#### (ii) Banda a 1615 $\text{cm}^{-1}$ .-

Trabajos anteriores a 1958 asignan la vibración de

tensión del enlace imínico, en compuestos de este tipo, a una banda en los alrededores de  $1500\text{cm}^{-1}$  (11)(21)(22), pero pruebas con  $^{15}\text{N}$  realizadas con algunas bases de Schiff (23) y compuestos de coordinación de éstas (24) demostraron que la vibración de estos enlaces aparecen sobre  $1600\text{cm}^{-1}$ . En la Sección II.2 se desarrollará más ampliamente este tema.

Trabajos posteriores confirman la aparición de la banda debida a la vibración de tensión del enlace C=N a  $1600-1700\text{cm}^{-1}$  (9)(25)(26)(27).

De todas formas, la vibración de tensión de estos enlaces no ha sido estudiada sistemáticamente. En (28) hemos encontrado la primera sistematización mínimamente rigurosa en iminas parecidas a las estudiadas por nosotros y asigna esta vibración al pico entre  $1640$  y  $1690\text{cm}^{-1}$ , en compuestos de cadena abierta o en sistemas cíclicos que no presentan conjugación (29). El efecto de la conjugación sobre estas bandas es, por otra parte, pequeño, produciendo corrimiento hacia frecuencias menores del orden de  $10$  a  $20\text{cm}^{-1}$  (30).

Kovacic(27), también estudia el enlace carbono-nitrógeno en 17 salicilaldimina asignando esta banda en la zona  $1600-1620\text{cm}^{-1}$ .

Asignamos, pues, la fuerte banda a  $1615\text{cm}^{-1}$  a la vibración de tensión del enlace imínico, lo que confirma que se ha producido la condensación entre el grupo carbonilo y el grupo amino. Por otra parte, su aparición a esta frecuencia indica que existe conjugación entre el sistema  $\pi$  de este enlace y el sistema  $\pi$  de los anillos bencénicos.

(iii) Bandas a 1560, 1480 y 1450 $\text{cm}^{-1}$  .-

Los espectros de los compuestos aromáticos presentan cuatro bandas en la región comprendida entre 1600 y 1450 $\text{cm}^{-1}$ , característica de los modos vibracionales de tensión de los enlaces semisaturados C=C (31). Cuando los anillos bencénicos se encuentran aislados aparecen dos de ellas solamente, de intensidad semejante, a 1600 y 1500 $\text{cm}^{-1}$  (32)(33). Estas bandas suelen ser sensibles a los efectos de los sustituyentes que contengan pares de electrones libres, debido a que estos provocan cambios en las constantes de fuerza del enlace y conducen a una disminución de la frecuencia de vibración (17)(18).

Las otras dos, menos sensibles a los efectos de los sustituyentes, aparecen a 1590 y 1450 $\text{cm}^{-1}$ . Esta última es de menor intensidad (34)(35).

La banda a 1600 $\text{cm}^{-1}$  debe estar enmascarada por la fuerte banda a 1615 $\text{cm}^{-1}$  debida a la vibración de tensión del enlace imínico. La banda encontrada a 1590 la asignamos a la segunda vibración de tensión de los enlaces C=C en los anillos aromáticos. La tercera banda, de mayor intensidad, se presenta a 1480 $\text{cm}^{-1}$ . La vibración de flexión de los enlaces C-H del metilo suele aparecer entre 1450 y 1460 $\text{cm}^{-1}$  (36). En nuestro caso debe aparecer conjuntamente con la cuarta banda de los enlaces C-C aromáticos.

La vibración de tensión del enlace Carbono-Nitrógeno, en el caso de sustituyentes alifáticos, se presenta a 1230-1030 $\text{cm}^{-1}$ . Cuando el nitrógeno está unido a un anillo aromático, se observan dos bandas: una a frecuencias

superiores, debido al carácter de doble enlace del grupo  $N-\phi$ , y otra de menor energía, debida al enlace  $N-C$  alifático (37).

En el ligando Sal-3,4-t existen dos tipos de enlace carbono-nitrógeno diferentes y, por tanto, es de esperar que se presenten dos bandas también. Un enlace es el  $C=N$ , cuya banda de vibración de tensión ya se comentó y el otro enlace es el  $=N-C$  (aromático). Este último tiene un carácter intermedio entre un enlace sencillo y uno doble, debido a la deslocalización del sistema  $\pi$  del anillo (procedente de la diamina) con enlace imínico o con el par de electrones libres del correspondiente nitrógeno. El carácter de doble enlace es lógico pensar que sea mayor en  $C=N-\phi$  que en  $R-N-\phi$  (donde  $R$  es un radical alquílico), por tanto, la vibración de tensión debe presentarse a frecuencias mayores en el primero. Es decir, si la banda de vibración de tensión del enlace carbono-nitrógeno en  $CR-N-\phi$  se presenta en el rango de 1360-1280, la banda correspondiente del grupo  $C=N-\phi$ , se debe presentar a frecuencias superiores a este rango.

En este sentido Percy y Thornton, utilizando bases de Schiff marcadas con  $^{15}N$  (38), asignan una banda en la región 1400-1500 $cm^{-1}$  a la vibración de tensión de este enlace. En nuestro caso, la banda que podríamos asignar a este modo vibracional quedaría enmascarada por las más intensas a 1480 $cm^{-1}$ , previamente asignadas a las vibraciones de tensión de los enlaces  $C=C$  aromáticos, ya que son las únicas que se presentan en esta región.

**(iv) Banda a  $1280\text{cm}^{-1}$  .-**

Kovacic (27) estudia la banda del C=N y C-O fenólico en una serie de 17 bases de Schiff, del tipo salicilaldimina, y sus respectivos complejos de Cu(II), asignando la banda  $\nu(\text{C-O})$  fenólico próxima a  $1280\text{cm}^{-1}$  en los ligandos y a  $1310\text{-}1390\text{cm}^{-1}$ , en los complejos de Cu(II).

Percy y Thornton (38), también, estudian esta banda en una serie de bases de Schiff empleando marcadores  $^{15}\text{N}$  y llegan a similares conclusiones.

En el ligando Sal-3,4-t esta banda se presenta a  $1280\text{cm}^{-1}$  y se desplaza en los complejos a valores mayores de frecuencias (Ni(Sal-3,4-t)  $1330\text{cm}^{-1}$ ; Cu(Sal-3,4-t),  $1325\text{cm}^{-1}$ ).

En principio la única banda de intensidad comparable que pueda presentarse en la región de  $1200\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ , es la de la vibración de flexión fuera del plano del enlace O-H. Sin embargo, al deutero el ligando no se observa ningún desplazamiento de la banda a  $1280\text{cm}^{-1}$ . Por tanto esta banda no la podemos atribuir al enlace O-H.

Asignamos, pues, la banda a  $1280\text{cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{C-O})$ . Esta misma asignación ha sido hecha para el ligando Sal-o-fen (39).

**(v) Bandas a  $1230, 1185, 1150, 1110$  y  $1030\text{cm}^{-1}$  .-**

En esta zona del espectro aparecen las bandas debidas a las vibraciones de deformación en el plano de los C-H aromáticos. Sus posiciones dependen del tipo de sustitución en los anillos(33)(36). En general, estas bandas son irrelevantes debido a la gran cantidad de enlaces que pueden vibrar en esta región del espectro.

(vi) Banda a  $865\text{cm}^{-1}$ .--

La vibración de deformación fuera del plano de los enlaces C-H aparecen a frecuencias superiores a los  $650\text{cm}^{-1}$  cuando existe asociación intramolecular (17).

Al deuterar el ligando se observa que esta banda no aparece, lo cual nos lleva a asignarla a la vibración de flexión fuera del plano de los enlaces C-H.

Confirma esta asignación, además, la desaparición de la misma en los espectros de los complejos de Ni(II) y Cu(II), como consecuencia de la sustitución del protón al coordinarse el metal.

Banda a  $825$  y  $745\text{cm}^{-1}$ .--

En la región del espectro comprendida entre  $1000$  y  $700\text{cm}^{-1}$  se presentan las bandas debidas a las vibraciones de deformación fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos, cuyas posiciones exactas vienen determinadas por el número de átomos adyacentes en el anillo (33)(36):

6 átomos adyacentes.....	671(mf)
5 átomos adyacentes.....	770-730 (mf)
	710-690(f)
4 átomos adyacentes.....	770-735(mf)
3 átomos adyacentes.....	810-750(mf)
2 átomos adyacentes.....	825-800(mf)
1 átomo aislado.....	900-860(m)

mf= muy fuerte; m=media; f= fuerte.

En nuestro caso aparecen una serie de bandas de

intensidad media y débil, en esta zona, de las que únicamente podemos asignar la fuerte banda a  $745\text{cm}^{-1}$  y la de intensidad media a  $825\text{cm}^{-1}$  a las vibraciones de deformación fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos. La primera a los C-H de los anillos salicilidene (sustitución orto) y la segunda a los del anillo toluendiimina (sustitución 1,3,4). Aún cuando es de esperar una tercera banda, debida a un átomo de hidrógeno aislado, del anillo tri-sustituido esta suele ser de intensidad menor y no es detectada.

#### I.2.2.2.- Ligando Sal-3,4-Cl.-

Dada la semejanza de este ligando con el discutido en el apartado anterior, solamente, destacaremos aquí la asignación de las bandas más importantes, omitiendo las discusiones previas y los datos bibliográficos comunes.

##### 1) Región $4000-2000\text{cm}^{-1}$ .-

En esta región no se observa ninguna banda, a excepción de una muy ancha y de baja intensidad, que asignamos como en el caso del ligando Sal-3,4-t a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H, con fuerte asociación intramolecular. No se observan claramente las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H, que deben absorber próximo a  $3000\text{cm}^{-1}$ .

Debido al enlace de hidrógeno intramolecular entre un oxígeno y un nitrógeno de una misma mitad de la molécula, cada anillo salicilidene debe formar un sólo plano como sucede en el ligando Sal-3,4-t.

**ii) Región 2000-1200cm<sup>-1</sup>.-**

En esta región se presentan, prácticamente, todas las bandas más importantes del espectro IR del ligando Sal-3,4-Cl.

La banda a 1615cm<sup>-1</sup> es la de mayor intensidad y la asignamos a la vibración de tensión del enlace C=N.

La banda a 1285cm<sup>-1</sup> la asignamos a la vibración de tensión del enlace C-O. Esta banda es desplazada en los complejos a frecuencias mayores.

**iii) Región 1200-300cm<sup>-1</sup>.-**

La banda de gran intensidad a 755cm<sup>-1</sup> la asignamos a las vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces C-H de los anillos bencénicos con o-disustitución. La banda de intensidad media a 820cm<sup>-1</sup> la asignamos a la vibración de flexión fuera del plano de los enlaces C-H adyacentes en el anillo bencénico 1,3,4-trisustituido.

La vibración de tensión del enlace C-Cl debe presentarse en esta zona, más concretamente en la región 745-695cm<sup>-1</sup> (39b). Sin embargo, no nos atrevemos a asignar ninguna banda concreta a esta vibración, dada la diversidad de modos vibracionales que aparecen en esta región del espectro.

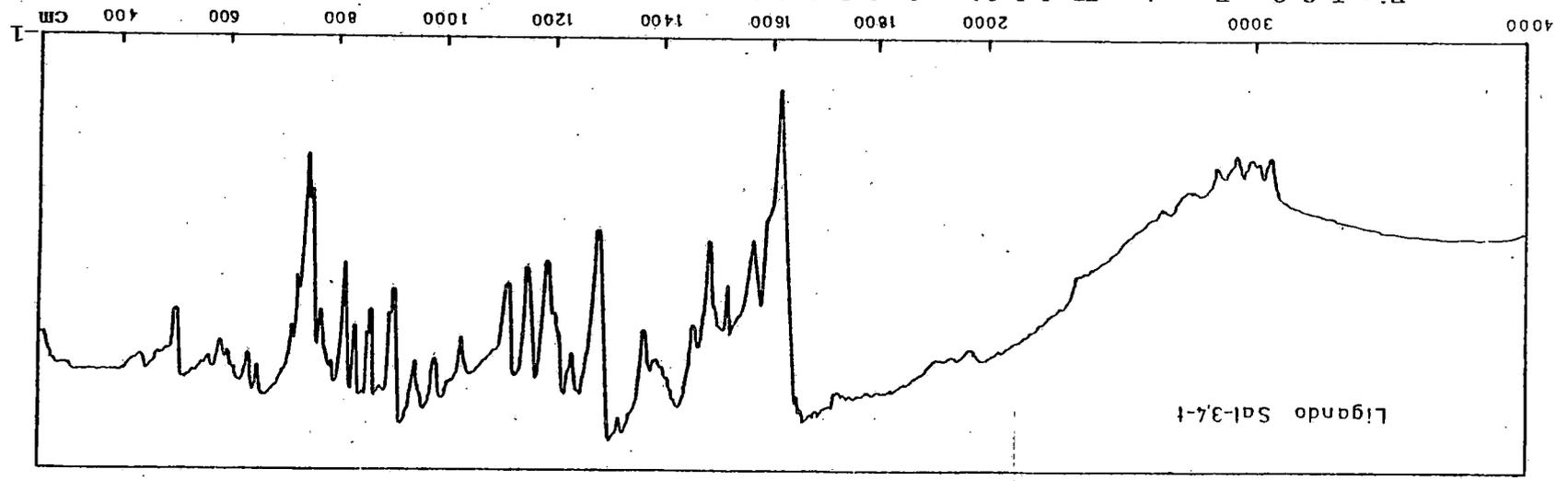


Fig. I.2.2.- Espectro IR del ligando Sal-3,4-t.

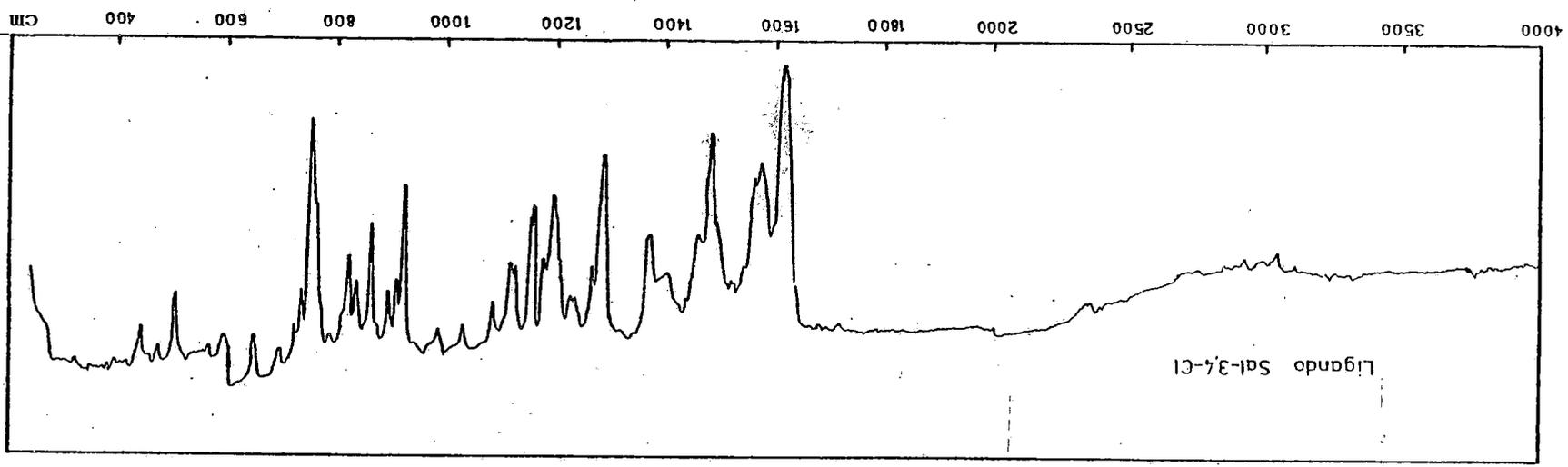


Fig. I.2.3.- Espectro IR del ligando Sal-3,4-t.

### I.3.- ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.-

Se han obtenido los espectros RMN de los ligandos Sal-3,4-t (Fig.I.3.3) y Sal-3,4-Cl (Fig.I.3.5), usando cloroformo deuterado como disolvente, en un espectrómetro de 200MHz. Posteriormente se realizó, para cada ligando, un segundo espectro con las mismas disoluciones, pero añadiéndole unas gotas de agua deuterada (Fig.I.3.4 y I.3.6).

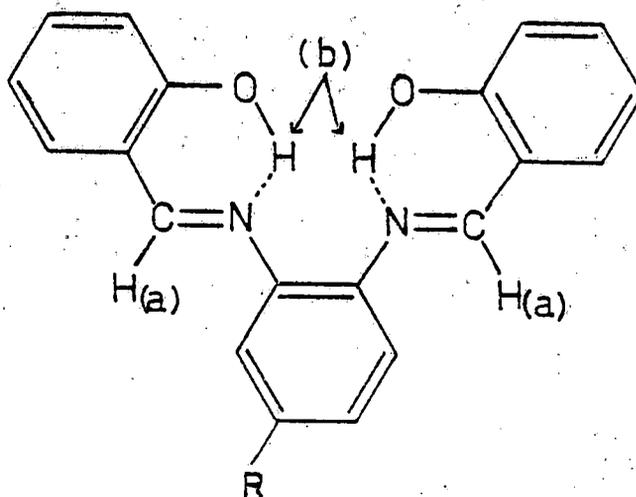


Fig.I.3.1.- Ligandos Sal-3,4-t y Sal-3,4-Cl .-

Sobre cada señal o grupo de señales se muestra, en ambos espectros, la curva correspondiente a la integración de las áreas, que nos permiten determinar el número relativo de protones de cada tipo presentes en la molécula.

### **I.3.1.- Discusión y asignación de las señales.-**

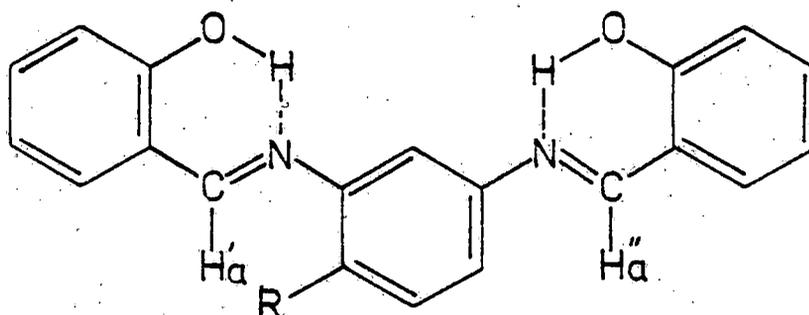
Proponemos en la Fig.I.3.1 una estructura, en primera aproximación, de las bases de Schiff estudiadas en este capítulo con objeto de emplearla como referencia en la discusión siguiente.

En las Tabla.I.3.1-2 se muestran las señales del espectro RMN de los ligandos Sal-3,4-t y Sal-3,4-Cl, así como, sus asignaciones y el número de protones de cada tipo. Estos últimos deducidos de la curva de integración correspondiente a cada señal.

#### **Ligando Sal-3,4-t .-**

i) Protones Ha.- Estos protones podríamos considerarlos, en principio, como protones vinílicos. Sin embargo, la electronegatividad del nitrógeno y del anillo aromático vecino nos obliga a considerarlos con un ambiente químico semejante al del benzaldehído. Estos protones resuenan entre  $9,5-10\delta$  (40). Por otra parte, las corrientes diamagnéticas originadas por los grupos en torno a los protones Ha dan lugar a fuertes desplazamientos de resonancia de estos (40)(41). La señal a  $8,45\delta$ , con una integral relativa correspondiente a dos

protones, que aparece en nuestro caso, la asignamos a los protones  $H_a$ . La diferencia de aproximadamente  $1\delta$  con los protones aldehídicos se debe a la menor electronegatividad del átomo de nitrógeno con respecto del oxígeno, que hace que las corrientes diamagnéticas sean menores, apareciendo, por tanto, la frecuencia de resonancia a campos más altos.



Sal-m-fen, (R=H)

Sal-2,4-t, (R=CH<sub>3</sub>)

Fig.I.3.2.- Ligandos SAL-m-FEN (R=H) y SAL-2,4-T(R=CH<sub>3</sub>).

En bases de Schiff semejantes a la del presente trabajo, sintetizadas en nuestro laboratorio (9), tales como la Sal-m-fen y Sal-2,4-t, cuya estructura aparece en la Fig.I.3.2, se observa un singulete a  $8,55\delta$  que asignamos a los protones  $H_a'$  y  $H_a''$ , en el primer caso, y los singuletes a  $8,62\delta$  y  $8,59\delta$  a los protones  $H_a'$  y  $H_a''$ , respectivamente, en el segundo caso. El desdoblamiento de la señal correspondiente a los protones imínicos lo atribuimos a la interacción estérica

que introduce en la molécula el grupo metilo en posición orto con respecto a un grupo C=N-, ya que descartamos un acoplamiento entre este protón imínico y los metílicos, dado que sería de largo alcance.

Para el ligando Sal-3,4-t, no se observa desdoblamiento de la señal correspondiente a los protones imínicos, puesto que, en este caso, el grupo metilo está en posición "meta" con respecto al grupo imínico del protón Ha' y en posición "para" respecto del grupo imínico del protón Ha'' y no es de esperar que haya interacciones estéricas. Asignamos la señal a 8,45  $\delta$  a los protones Ha imínicos, cuya curva de integración corresponde a dos protones.

Trabajos semejantes con otras bases de Schiff confirman la aparición de las señales correspondientes a los protones imínicos en esta zona del espectro (26)(42)(43).

En un modelo simple de estructura se observa que la molécula, debido a los enlaces de hidrógeno intramoleculares, debe estar formada por tres planos: dos de cada núcleo salicilideneimino y uno del núcleo de la toluendiamina. Ambos planos salicilideneimino pueden girar libremente através del enlace N- $\phi$ , respecto del plano del anillo toluen.

Si la molécula entera formase un único plano, habría interacciones estéricas y debido a la asimetría introducida en la molécula por el grupo metilo, los protones Ha deberían mostrarse como un doblete.

Como se verá en el espectro RMN del complejo Ni(sal-3,4-t), en el cual la geometría es básicamente plana, sí se observan dos señales próximas para los protones Ha, dado que

se pierde la libre rotación.

El ligando Sal-o-fen, similar al estudiado en este capítulo, no es planar, ni siquiera en estado sólido, como se ha demostrado por R-X (54). Esta molécula tiene un núcleo salicilideneimino en el mismo plano que el anillo fenilén, mientras que el otro forma un ángulo diédrico de aproximadamente  $52^\circ$ . Por tanto, es de esperar que la molécula del ligando estudiado en este capítulo, tenga libre rotación en disolución, con lo cual no existirían impedimentos estéricos entre los protones imínicos y el grupo metilo en posición meta. En posición "para" no habría impedimentos.

#### ii) Protones aromáticos.-

El multiplete a  $7,40-6,60\delta$ , de intensidad relativa correspondiente a 11 protones, lo asignamos a los protones aromáticos(41)(44). No ha sido posible calcular las constantes de acoplamiento para estos protones debido a que el multiplete contiene dos sistemas solapados y la señal es muy compleja.

#### iii) Protones metilo.-

Los protones metilo en un anillo aromático, en posición meta ó para con respecto a ambos nitrógenos, resuenan entre  $1,70$  y  $2,47\delta$  (44). Asignamos, por consiguiente, a los protones metilo la señal a  $2,40\delta$ , cuya curva de integración corresponde a tres protones. Por otra parte, el hecho de que no aparezca desdoblamiento de la señal indica que no existe acoplamiento con el protón imínico en posición meta, lo cual parece indicar la existencia de cierta separación entre ambos

tipos de protones. Esto último estaría de acuerdo con el supuesto de que estas moléculas tengan libre rotación a través del eje del enlace "N- $\phi$ ".

#### iv) Protones fenólicos.-

Frecuentemente aparecen a valores mayores de  $10\delta$ , en el caso de que el protón del grupo hidroxilo forme un enlace de hidrógeno intramolecular. La señal correspondiente a la resonancia de estos protones suele aparecer entre 9,80 y 17,12 (45). En general, los sustituyentes en orto, con los que el protón fenólico puede formar puentes de hidrógeno, producen una gran disminución de la frecuencia de resonancia de estos protones, debida a las corrientes inducidas en sistemas cíclicos (45)(46)(47).

Para el ligando Sal-3,4-t se presenta un doblete a 13,17 y 13,11 $\delta$  (Fig.I.3.3) que al deuterar desaparecen. Cada señal del doblete tiene una integral que corresponde a un protón. El hecho de que desaparezcan estas señales al deuterar nos permite asignarlas a los protones fenólicos, cuya integral conjunta coincide con el número de protones del ligando. En el siguiente apartado trataremos de dar la razón por la cual estos protones se presentan descoblados; de hecho ésta es una de las razones por la cual nos decidimos a obtener el ligando Sal-3,4-Cl y sus complejos.

#### I.3.1.2.- Ligando Sal-3,4-Cl .-

Puesto que este ligando es muy similar al estudiado en el apartado anterior, obviaremos la discusión anterior.

El singulete a  $8,55\delta$  posee una integral correspondiente a 2 protones, y lo asignamos a los protones imínicos.

Los protones aromáticos presentan una señal compleja a  $6,86-7,37\delta$ , con una integral correspondiente a 11 protones. La complejidad de la señal no nos permite calcular las constantes de acoplamiento.

Los protones fenólicos se presentan como una señal desdoblada a  $12,88$  y  $12,77\delta$ , con una integral que corresponde a 1 protón, cada singulete. Estos desaparecen al deuterar, lo cual confirma la asignación.

Realizamos el espectro RMN del ligando Sal-o-fen en el mismo espectrómetro, dando los protones fenólicos una sola señal a  $13,06$  con una integral correspondiente a dos protones, como es de esperar. La única diferencia del ligando Sal-o-fen con los ligandos Sal-3,4-t y Sal-3,4-Cl, es la introducción del grupo metilo o del átomo de cloro, respectivamente. En principio debemos descartar un acoplamiento con otros protones, puesto que tendría una constante  $J = 21\text{Hz}$ , valor muy elevado para el que sería de esperar. Ante esto planteamos que el desdoblamiento de la señal de los protones fenólicos en los ligandos Sal-3,4-t y Sal-3,4-Cl es debida a ciertas estructuras resonantes que llevan a la molécula a una especial conformación, y que son estabilizadas por el grupo metilo o por el átomo de cloro, introducido en una posición asimétrica. Para confirmar este hecho pretendemos (en un trabajo ya en vías de realización en nuestro Departamento) la síntesis del ligando de la misma familia, que posea un grupo metoxi en la misma posición que el cloro o el grupo metilo. El grupo metoxi es un

buen "retirador de electrones ", con lo cual, de confirmarse nuestro planteamiento, la señal de los protones fenólicos estaría desdoblada y bastante desplazada de la posición que presenta para el ligando Sal-o-fen.

Tabla I.3.1.- Ligando Sal-3,4-t

Señal( $\delta$ )	tipo/señal	número protones	asignación
2,40	Singulete	3	metilo
6,85-7,40	Multiplete	11	aromáticos
8,59	Singulete	2	iminico, Ha
13,10	Singulete	1	fenólico, Hb
13,16	Singulete	1	fenólico, Hb

Tabla I.3.2.- ligando Sal-3,4-C1

Señal( $\delta$ )	tipo/señal	número protones	asignación
7,37-6,86	Multiplete	11	aromáticos
8,55	Singulete	2	iminico, Ha
12,77	Singulete	1	fenólico, Hb
12,88	Singulete	1	fenólico, Hb

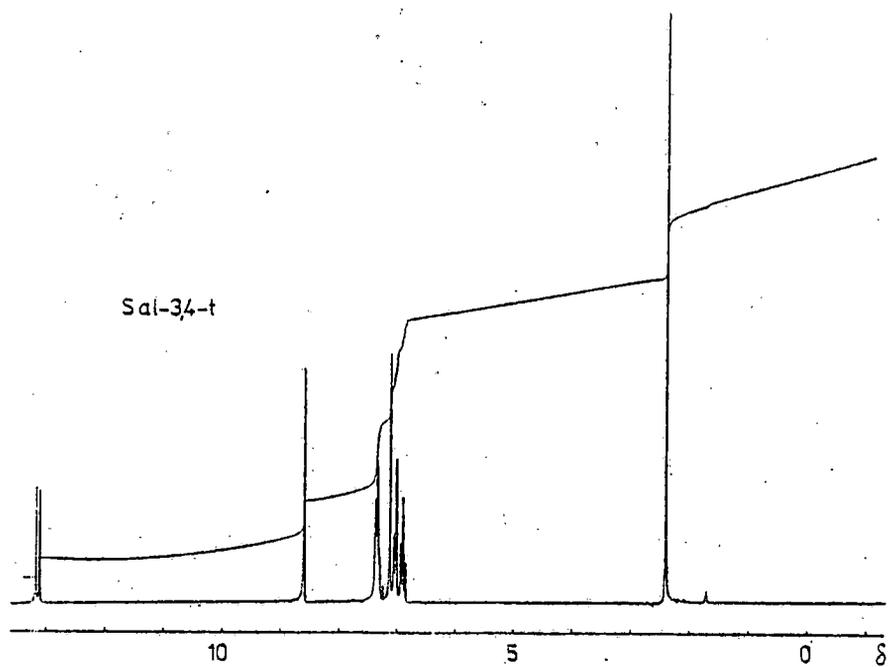


Fig.I.3.3.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Sal-3,4-t en disolución de cloroformo.

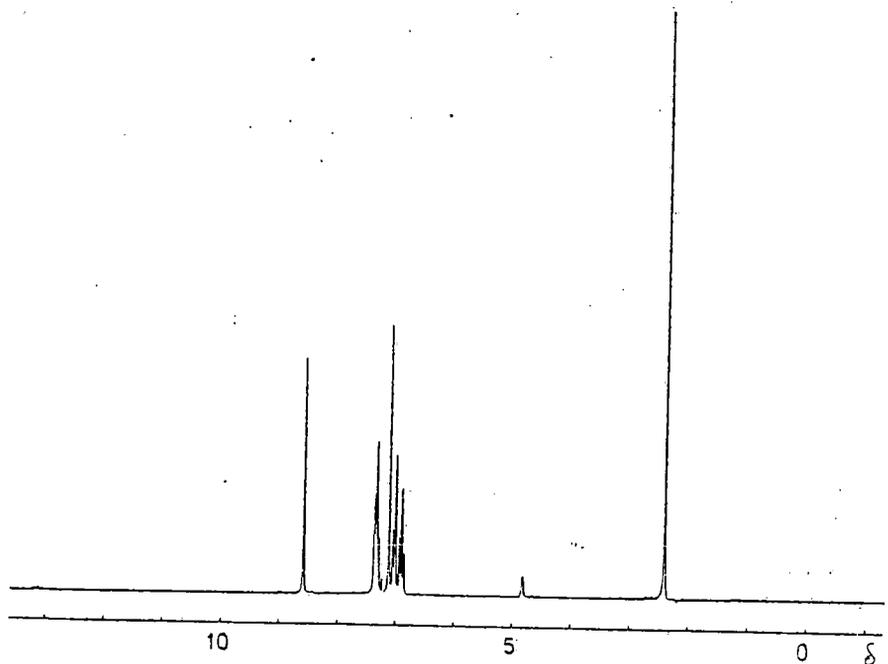


Fig.I.3.4.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Sal-3,4-t en disolución de  $\text{DCCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$ .

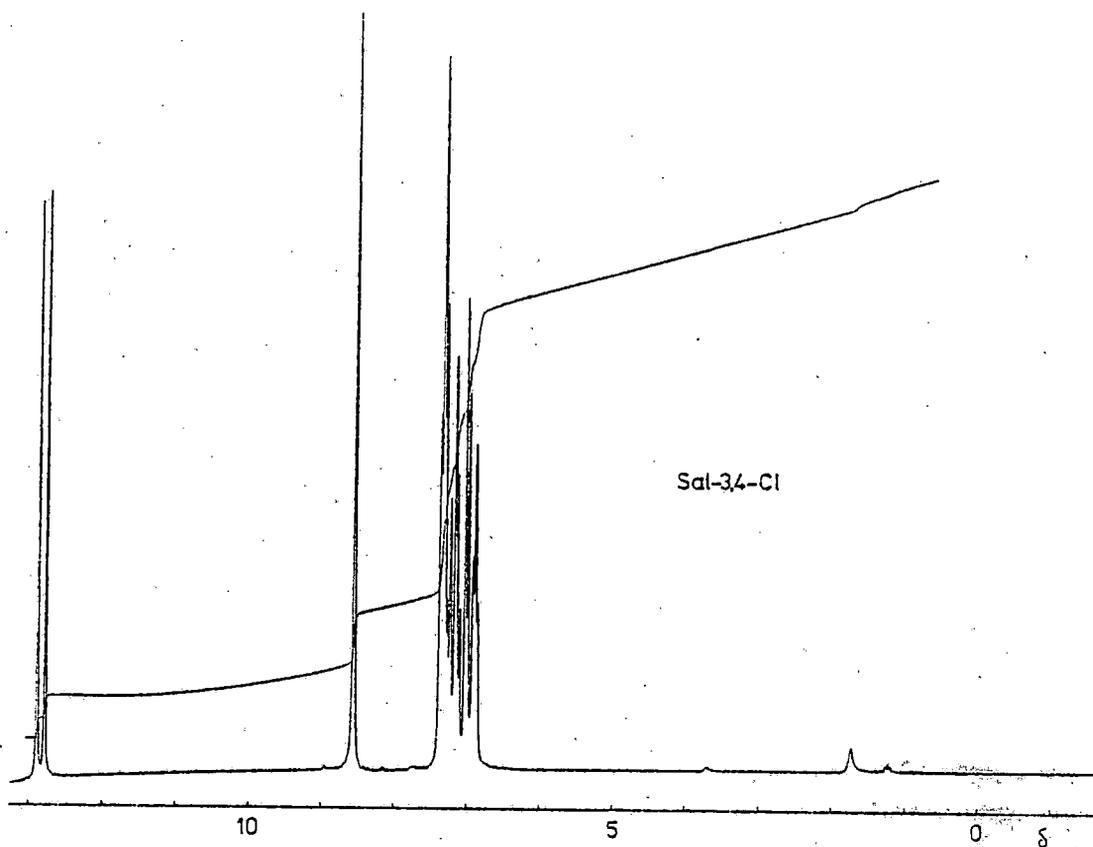


Fig.I.3.5.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Sal-3,4-Cl  
en disolución de cloroformo deuterado.

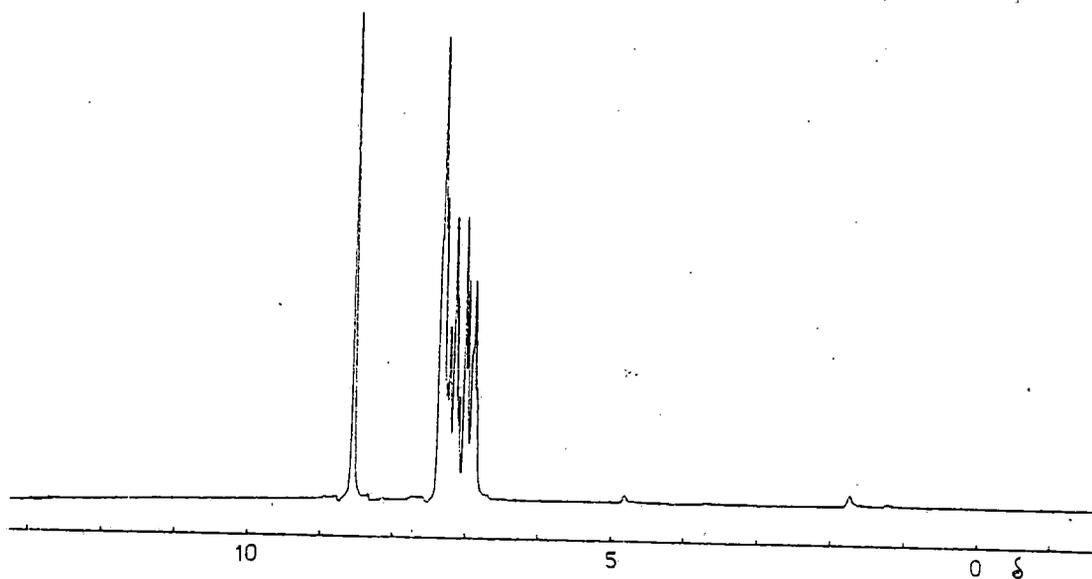


Fig.I.3.6.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Sal-3,4-Cl  
en disolución de  $\text{DCCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$ .

#### I.4.- ESPECTROS ELECTRONICOS

Las bases de Schiff derivadas de diaminas aromáticas y aldehído salicílico presentan, con frecuencia, disposiciones espaciales en las que los planos de los anillos aromáticos forman ángulos diédricos entre sí como consecuencia de repulsiones e impedimentos estéricos, efectos que influyen de manera decisiva en las estructuras de los complejos que forman dichas bases. En este sentido, el interés de la interpretación

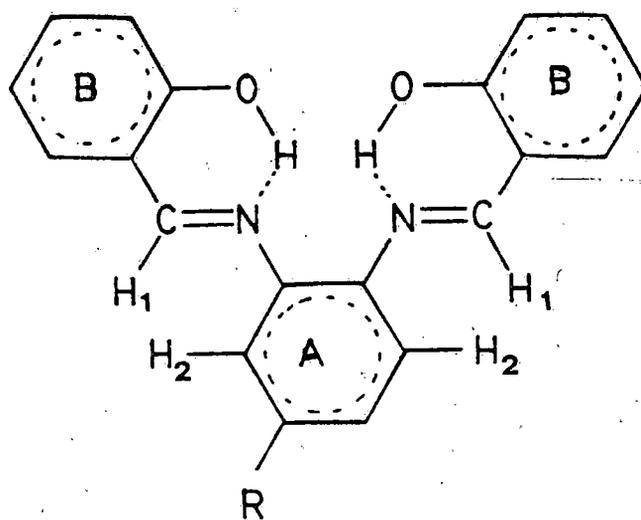


Fig.I.4.1.- Ligando Sal-3,4-t.-

de los espectros electrónicos de estas moléculas reside no solo en las conclusiones generales que puedan inferirse de las asignaciones de las bandas sino, además, en el hecho de que estas bandas dependen del ángulo de giro  $\theta$  que puedan formar los planos de los anillos aromáticos.

En la Fig.I.4.1 se muestra una primera aproximación a la fórmula estructural de los ligandos Sal-3,4-t y Sal-3,4-Cl. En ella se observa que los hidrógenos H1 y H2 están próximos. Esto debe dar lugar a repulsiones que pueden llegar a ser lo suficientemente fuerte como para que los anillos B giren uno con respecto al otro hasta formar un ángulo  $\theta$  que, teniendo en cuenta los factores de deslocalización electrónica, lleven a la molécula a un estado de mínima energía. Teniendo en cuenta la existencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los protones fenólicos y los nitrógenos imínicos, como parecen evidenciar los espectros IR y RMN ya discutidos, este giro solo puede realizarse en torno al enlace N(imínico)-C(aromático), Fig.I.4.2.

Consideraremos que las propiedades electrónicas de las moléculas que estudiamos se deben fundamentalmente al sistema  $\pi$ , formando los enlaces  $\pi$  un esqueleto fijo, "aproximación  $\pi$ " (48). Si efectivamente los anillos aromáticos B giran libremente alrededor del enlace N(imínico)-C(aromático) la magnitud del ángulo  $\theta$  determinará el tipo de conjugación que se establezca con el sistema  $\pi$  del anillo A, Fig.I.4.2. Como se observa en la Fig.I.4.2(i) para  $\theta = 0$  el orbital "n" de los nitrógenos, suponiendo en ellos hibridación trigonal tiene, una distribución angular perpendicular a los orbitales de simetría

$\phi$  del anillo A. Esta disposición imposibilita la interacción entre los electrones no enlazantes de los nitrógenos y los electrones  $\pi$  del anillo A; los electrones no enlazantes estarán localizados y no existirá conjugación "n- $\pi$ ". Pero en esta disposición los electrones  $\pi$  del enlace

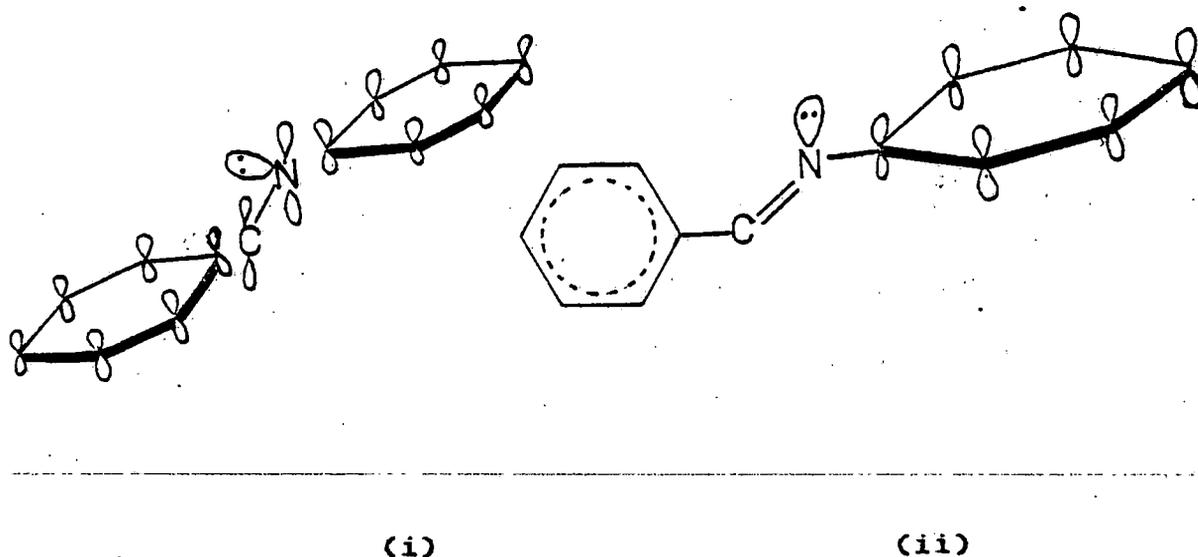


Fig.I.4.2.

imínico se encuentran deslocalizados con el sistema  $\pi$  del anillo pudiendo existir, exclusivamente, conjugación  $\pi-\pi$  para  $\theta=0^\circ$ ). Para  $\theta=90^\circ$ , Fig.I.4.2(ii), por evidentes razones de simetría desaparece la conjugación  $\pi-\pi$  produciéndose únicamente deslocalización "n- $\pi$ ".

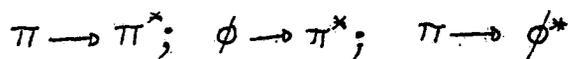
Teniendo en cuenta los criterios anteriores discutiremos el espectro electrónico de la Sal-3,4-t tomando como base el diagrama de OM de la bencilideneanilina, Fig.I.4.3, dada la semejanza entre el sistema  $\pi$  de la molécula y el de las bases

de Schiff que estudiamos en este capítulo. Manteniendo el razonamiento dado en trabajos anteriores realizados en nuestro Departamento por los doctores Mederos, Medina y Manrique (9), proponemos, en la Fig.I.4.4, un diagrama de las energías relativas de los orbitales moleculares de las bases de Schiff, que solo tiene validez desde el punto de vista cualitativo. Este diagrama tiene dos zonas extremas diferenciadas, (i) para  $\theta=0^\circ$  y (ii) para  $\theta=90^\circ$ .

#### I.4.1.1.- Ligando Sal-3,4-t .-

En la Fig.I.4.5 se encuentran representados los espectros electrónicos de reflectancia difusa y en disolución en ciclohexano, cloroformo y piridina.

Del diagrama propuesto en la Fig.I.4.4, se deduce que deben esperarse los siguientes tipos de transiciones para este ligando:



Analizaremos, en primer lugar, las bandas del espectro electrónico en ciclohexano, dado que es un disolvente apolar que, en general, interacciona muy poco con el soluto y que permite, además, estudiar un amplio rango de frecuencias.

La banda a 340nm debe asignarse a la transición que implica un cambio energético menor, es decir, a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  que está de acuerdo con las asignaciones en otras moléculas de este tipo (9)(49)(50)(51). Esta banda en la bencilideneanilina (52) se presenta como un hombro a 305nm ( $\epsilon=8600$ ). El aumento de intensidad de esta banda en la Sal-3,4-t debe explicarse por el aumento de simetría al pasar

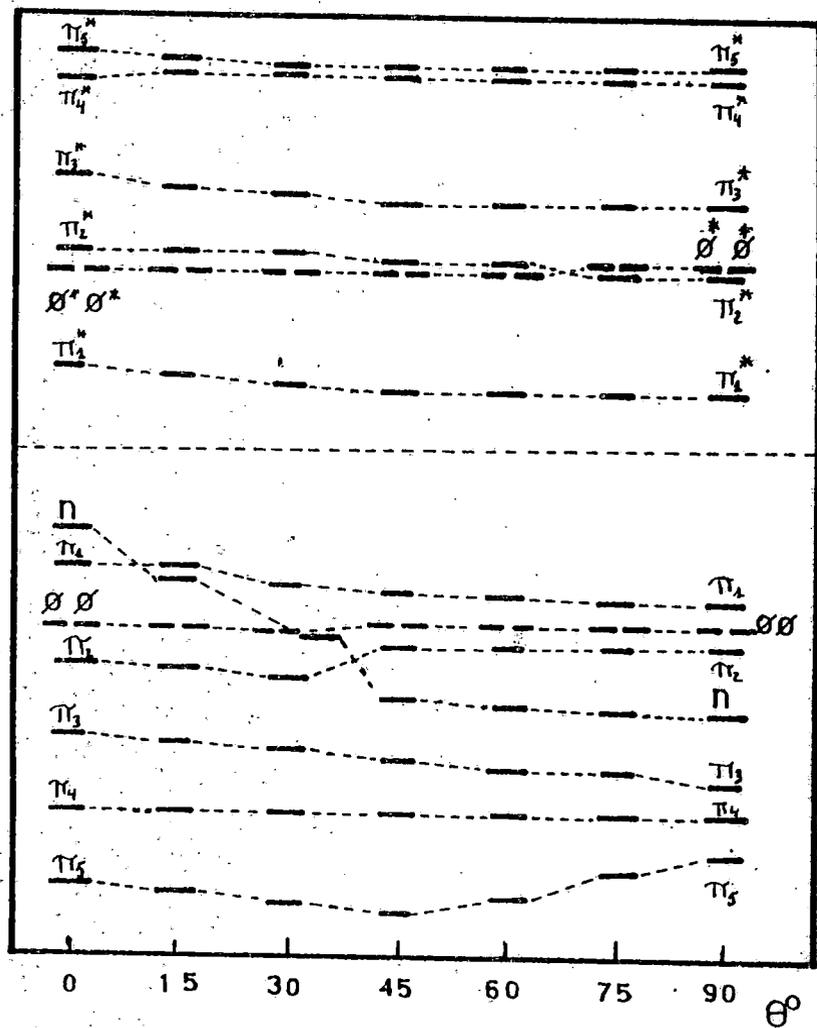


Fig.I.4.3.- Diagrama de energías de los OM de la bencilideneanilina.

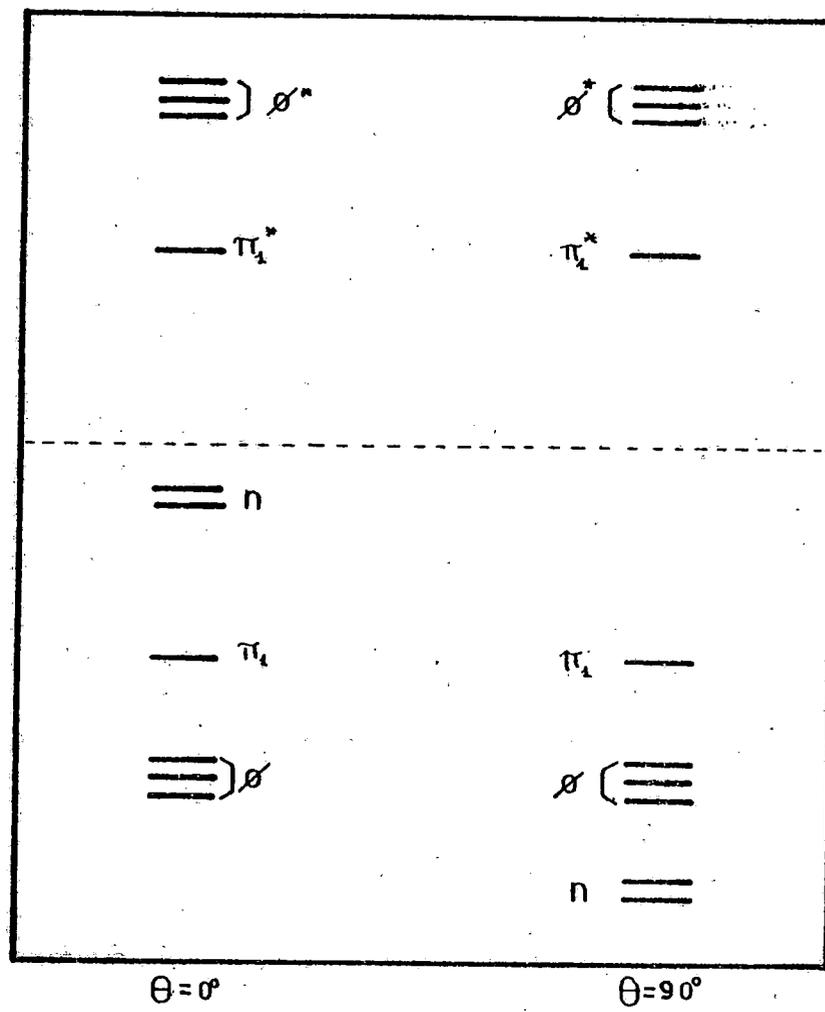


Fig.I.4.4.- Diagrama propuesto de las energías de los OM para Sal-3,4-t y Sal-3,4-Cl

de la bencilideneanilina a la Sal-3,4-t (51). Su corrimiento a 340nm se atribuye a la existencia de puentes de hidrógeno intramoleculares entre los hidrógenos fenólicos y los nitrógenos imínicos como se comprueba, mediante RMN y IR, en las Secciones I.2 y I.3, respectivamente.

La banda a 270nm se asigna al solapamiento de dos transiciones de energía próxima:



Su transición es la esperada como se comprueba en otros trabajos (9)(50)(53). El hecho de que no se encuentre batocrómicamente desplazado respecto de la bencilideneanilina indica que el efecto inductivo del grupo metilo, sustituyente en el anillo A, no afecta fundamentalmente la energía del orbital (A) que, como se indicó, son básicamente la de los anillos.

La banda a 232nm se asigna a las transiciones próximas (49)(50)(51).



La que se presenta a 213nm se asigna a otras transiciones próximas (49)(50)(51).



Ya que los orbitales  $\phi$  son fundamentalmente de los anillos, esta banda, por analogía con la correspondiente de la bencilideneanilina, la podemos relacionar con la transición a 200nm,  ${}^1A_{1g} \text{---} {}^1B_{2g}$  del benceno. Esta banda sufre desplazamiento batocrómico debido a sustituyentes auxocromos lo que justifica que en nuestro caso se presenta a 212nm.

En los espectros electrónicos en cloroformo y piridina se

presentan las mismas bandas que en el espectro en ciclohexano, excepto aquellas que caen en la región prohibida para el disolvente.

El espectro en estado sólido (Fig.I.4.5) presenta una banda en forma de hombro entre 350 y 500nm, que en disolución aparece como un hombro muy débil. Tal como se discutió en un trabajo previo (9), esta banda pueda asignarse a transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  que involucran las parejas de electrones libres de los átomos de nitrógeno. Su práctica desaparición en disolución indica que los grupos salicilideneimino están girados con respecto al plano del anillo toluen, mientras que en estado sólido debe haber al menos un grupo salicilidene imino coplanar al anillo 3,4-toluen, de acuerdo con la estructura encontrada en estado sólido por rayos X para la base sal-o-fen (54). Dada la similitud entre los ligandos sal-o-fen y Sal-3,4-t, es de esperar que tengan una estructura muy similar. Si es esto cierto tiene que existir una transición de baja energía del tipo  $n \rightarrow \pi^*$ , debida a los núcleos salicilideimino y toluen coplanares.

#### I.4.1.2.- Ligando Sal-3,4-Cl .-

En las Fig.I.4.6 se encuentran representados los espectros electrónicos del ligando Sal-3,4-Cl en ciclohexano, cloroformo, piridina y de reflectancia difusa. La Tabla I.4.2 recoge las bandas de estos espectros.

El espectro electrónico en disolución del ligando Sal-3,4-Cl es prácticamente igual al del Sal-3,4-t y, dada la similitud entre ambos ligandos, asignamos las bandas a las

mismas transiciones.

En estado sólido para el ligando Sal-3,4-Cl se observa una banda en forma de hombro ancho, con una larga cola, a 480-560nm. Para el ligando Sal-3,4-t, esta banda se presenta a 380-500nm y la asignamos a una transición  $n \rightarrow \pi^*$ , que involucra las parejas solitarias de electrones de los nitrógenos. En el caso del ligando Sal-3,4-Cl, además, de esta transición, debe presentarse otra del mismo tipo  $n \rightarrow \pi^*$ , pero involucrando los pares libres de electrones del átomo de cloro.

El corrimiento de este hombro hacia frecuencias menores al pasar del ligando Sal-3,4-t al Sal-3,4-Cl origina, en estado sólido, un oscurecimiento de este último ligando, que puede ser debido, bien a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  involucrando las parejas de electrones del átomo de cloro, bien a un reajuste energético de los orbitales que haga disminuir la energía del orbital  $\pi^*$ .

**Tabla I.4.1.- Bandas del espectro electrónico del Ligando Sal-3,4-t.-**

```

=====
Ciclohexano:  213    232    270           340           365(h)
Cloroformo:   -      -      269           336           370(h)
              (27000)    (22500)
Piridina:     -      -      -           336           370(h)
              (22500)
reflec. difusa      245    280           340           350-500(ha)
=====

```

-----  
 Coeficientes de extin. entre paréntesis; h= hombro; a=ancho  
 -----

**Tabla I.4.2.- Bandas del espectro electrónico del Ligando Sal-3,4-Cl .-**

```

=====
Ciclohexano:  210    232    270           340 — 365(h) — ?
Cloroformo:   -      -      273           340           365(h)   470(h)
              (29000)    (21900)
Piridina:     -      -      -           336           370(h)   470(h)
              (22500)
reflec. difusa      340           480-560(ha)
=====

```

-----  
 Coeficientes de extin. entre paréntesis; h= hombro; a=ancho  
 -----

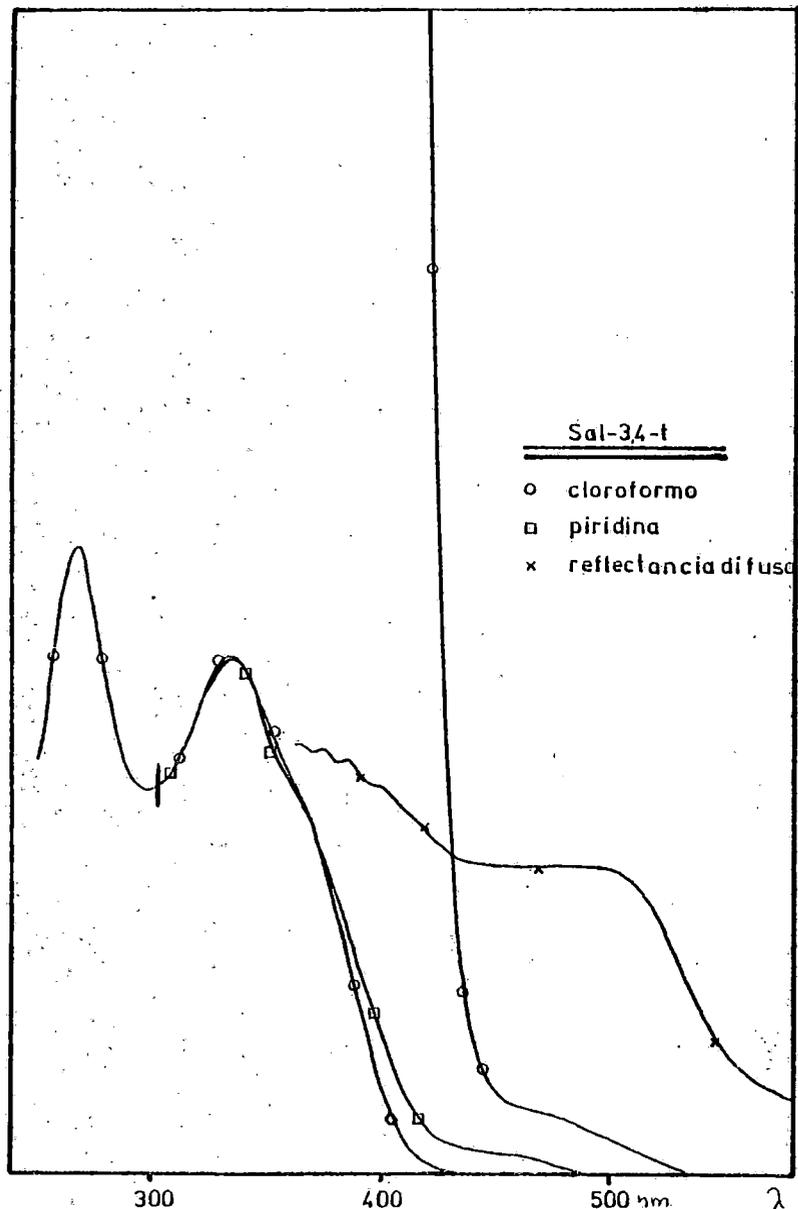


Fig.I.4.5.- Espectro electrónico

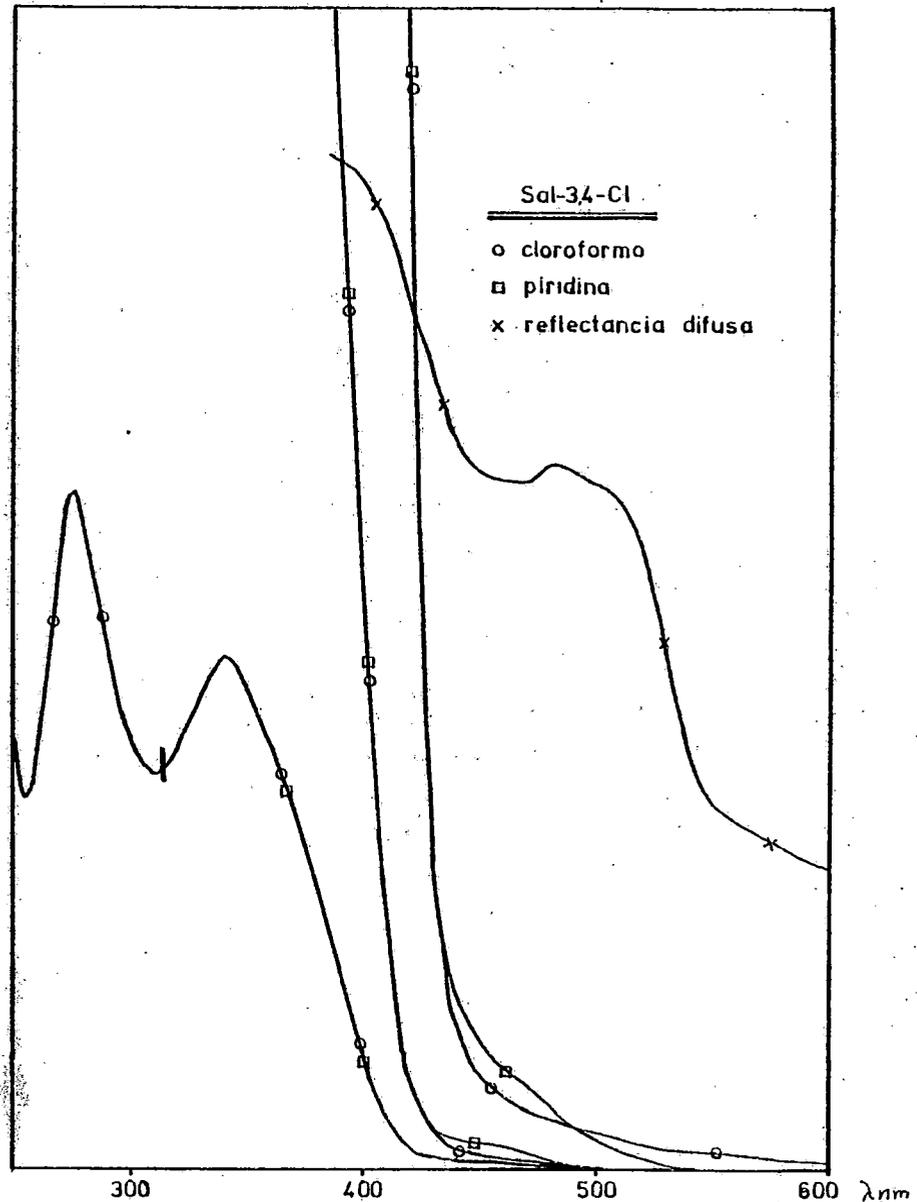


Fig.I.4.6.- Espectro electrónico

## I.5.- ESPECTROS DE MASAS.-

Con objeto de confirmar las fórmulas y estructuras propuestas para los ligandos Sal-3,4-t y Sal-3,4-Cl hemos realizado sus espectros de masas, Fig.I.5.1. y I.5.2, respectivamente. En las Tablas I.5.1 y I.5.2 se encuentran las asignaciones de los picos más importante del espectro. Se ha realizado un estudio de alta resolución por espectrometría de masas para confirmar el ión molecular y los fragmentos más importantes del espectro (Tablas I.5.3 y I.5.4). A partir de estos datos proponemos un mecanismo de fragmentación para ambas moléculas, Fig I.5.3.

### I.5.1.- Ligando Sal-3,4-t.-

El hecho de que el pico correspondiente al ión molecular,  $m/e = 330$ , se presente con una intensidad relativa del 100% es indicativo de gran estabilidad en la molécula. El análisis de alta resolución esta en completa concordancia con la fórmula empírica propuesta:

C	H	N	O
21	18	2	2

### I.5.2.- Ligando Sal-3,4-Cl .-

Aunque el pico correspondiente al ión molecular no se presente como el pico base, su intensidad relativa es del 95% para el isótopo (35) más abundante del cloro y del 32% para el isótopo 37, cumpliendo las relaciones de abundancia en la naturaleza. Estas intensidades relativas son también indicativas de gran estabilidad para la molécula. El análisis de alta resolución muestra que la fórmula empírica es la propuesta:

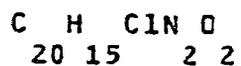


Tabla I.5.1.- Ligando Sal-3,4-t.-

m/e	abundancia relativa	asignaciones
330	100	(M) <sup>+</sup>
313	30	(M - OH) <sup>+</sup>
237	42	(M - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)) <sup>+</sup>
224	73	(M - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)CH) <sup>+</sup>
210	44	(M - N=CH(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )OH) <sup>+</sup>
195	12	(M - (N=CH(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )OH) + CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>

Nota: M= ión molecular.

Tabla I.5.2.- Ligando Sal-3,4-Cl.-

m/e	abundancia relativa	asignaciones
350	96	(M) <sup>+</sup>
352	32	
333	21	(M - OH) <sup>+</sup>
335	8	
257	47	(M - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)) <sup>+</sup>
259	12	
244	100	(M - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)OH) <sup>+</sup>
246	32	
230	79	(M - N=CH(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )OH) <sup>+</sup>
232	24	
214	20	(M - (N=CH(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )OH) + CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>
216	15	

Tabla I.5.3.-

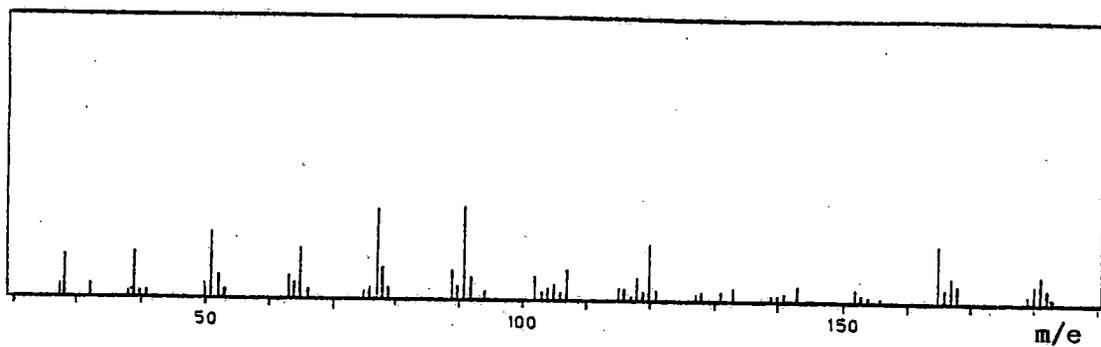
Análisis de alta resolución del ligando Sal-3,4-t.-

m/e exp.	m/e teor.	composición				intens. rel.
		C	H	N	O	
330.1366	330.1367	21	18	2	2	100.0%
313.1339	313.1339	21	17	2	1	20.1%
237.1009	237.1027	15	13	2	1	42.1%
224.0977	224.1005	14	12	2	1	73.0%
210.0853	210.0947	14	12	1	1	44.2%

Tabla I.5.4.

Análisis de alta resolución del ligando Sal-3,4-Cl.

m/e exp.	m/e teor.	composición					intens. rel.
		C	H	N	O	Cl	
350.0818	350.0820	20	15	2	2	2	95.5%
333.0785	333.0793	20	14	2	1	1	20.7%
257.0188	257.0242	14	10	2	1	1	47.1%
244.0358	244.0402	13	9	2	1	1	100.0%
230.0359	230.0371	13	9	1	1	1	79.1%



Ligando Sal-3,4-t

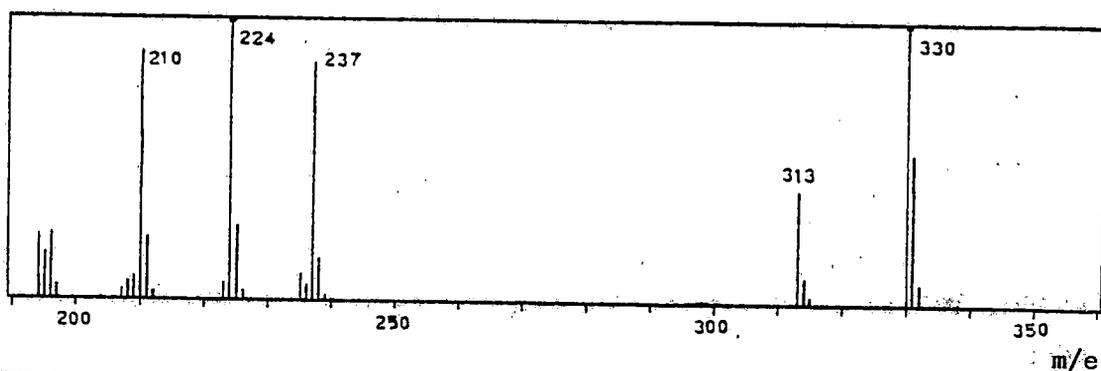
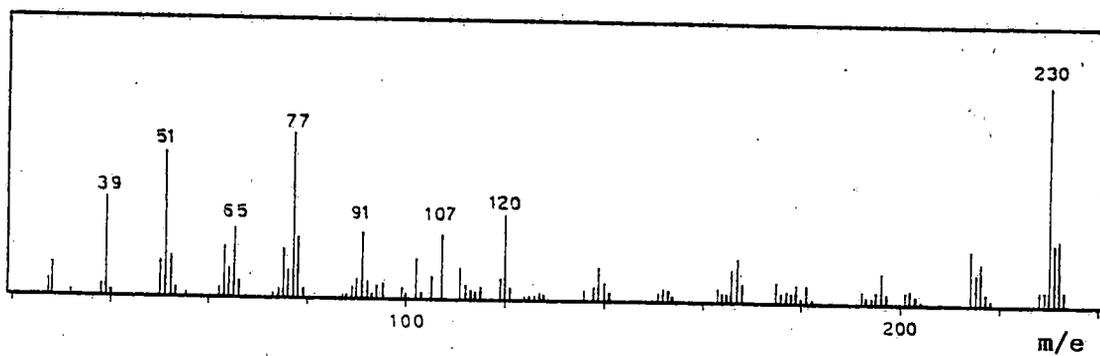


Fig.I.5.1.- Espectro de masas del ligando Sal-3,4-t.



Ligando Sal-3,4-Cl

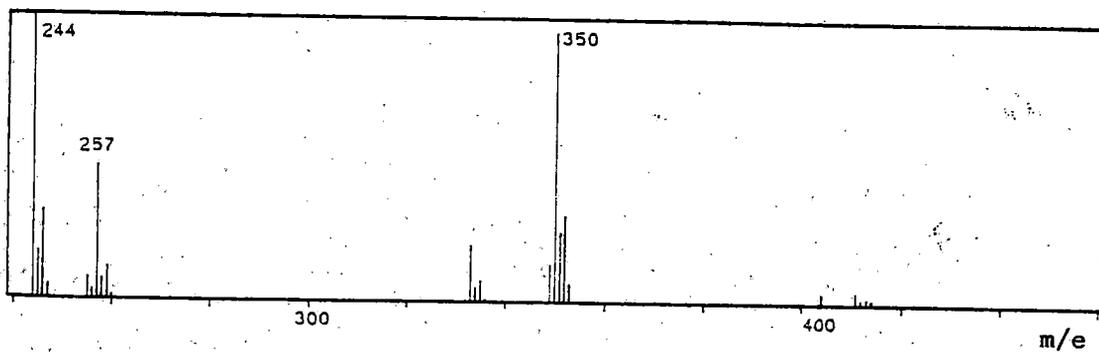


Fig.I.5.2.- Espectro de masas del ligando Sal-3,4-Cl.

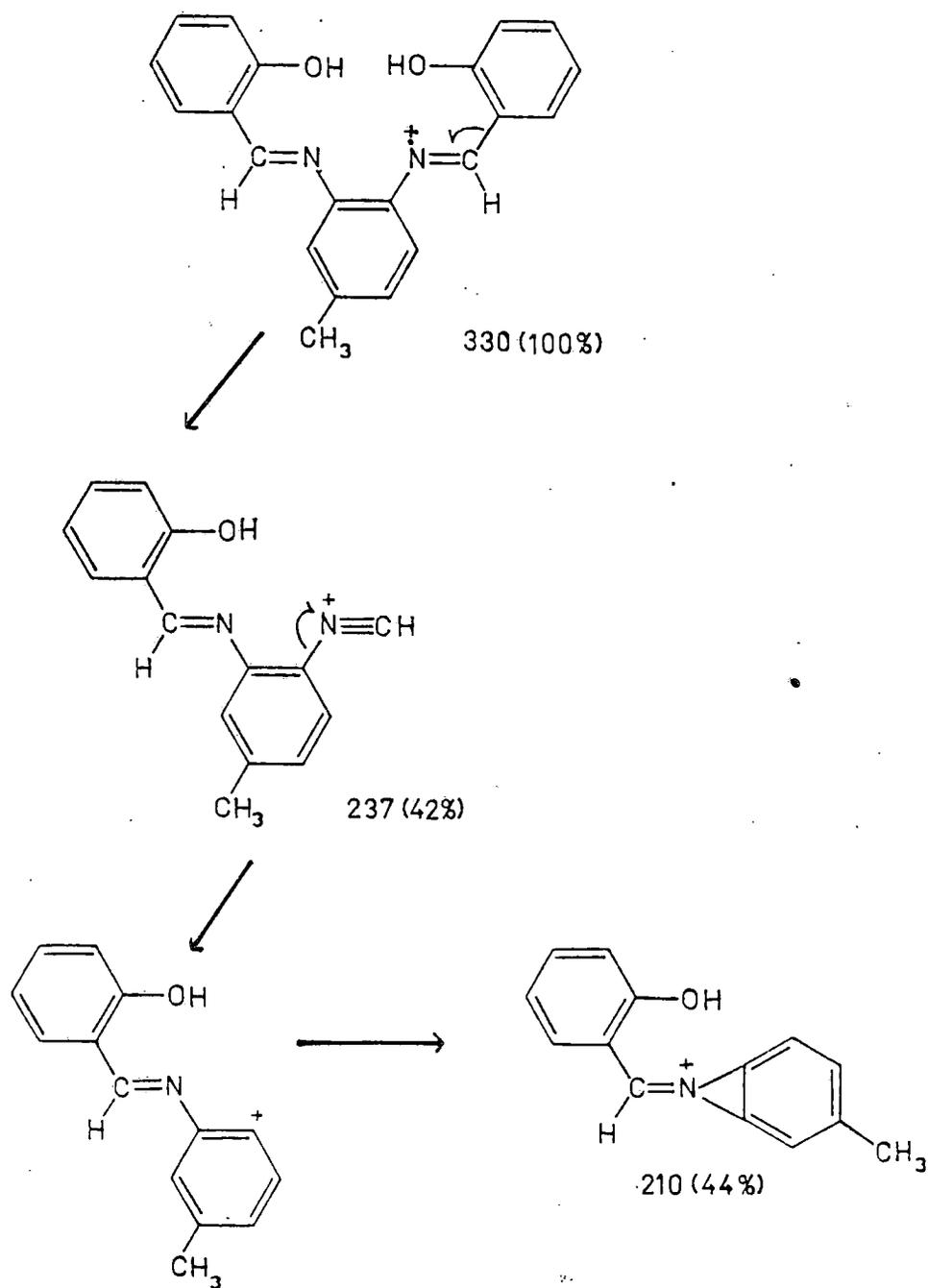


Fig.I.5.3.- Mecanismo de fragmentación propuesto para el ligando Sal-3,4-t.

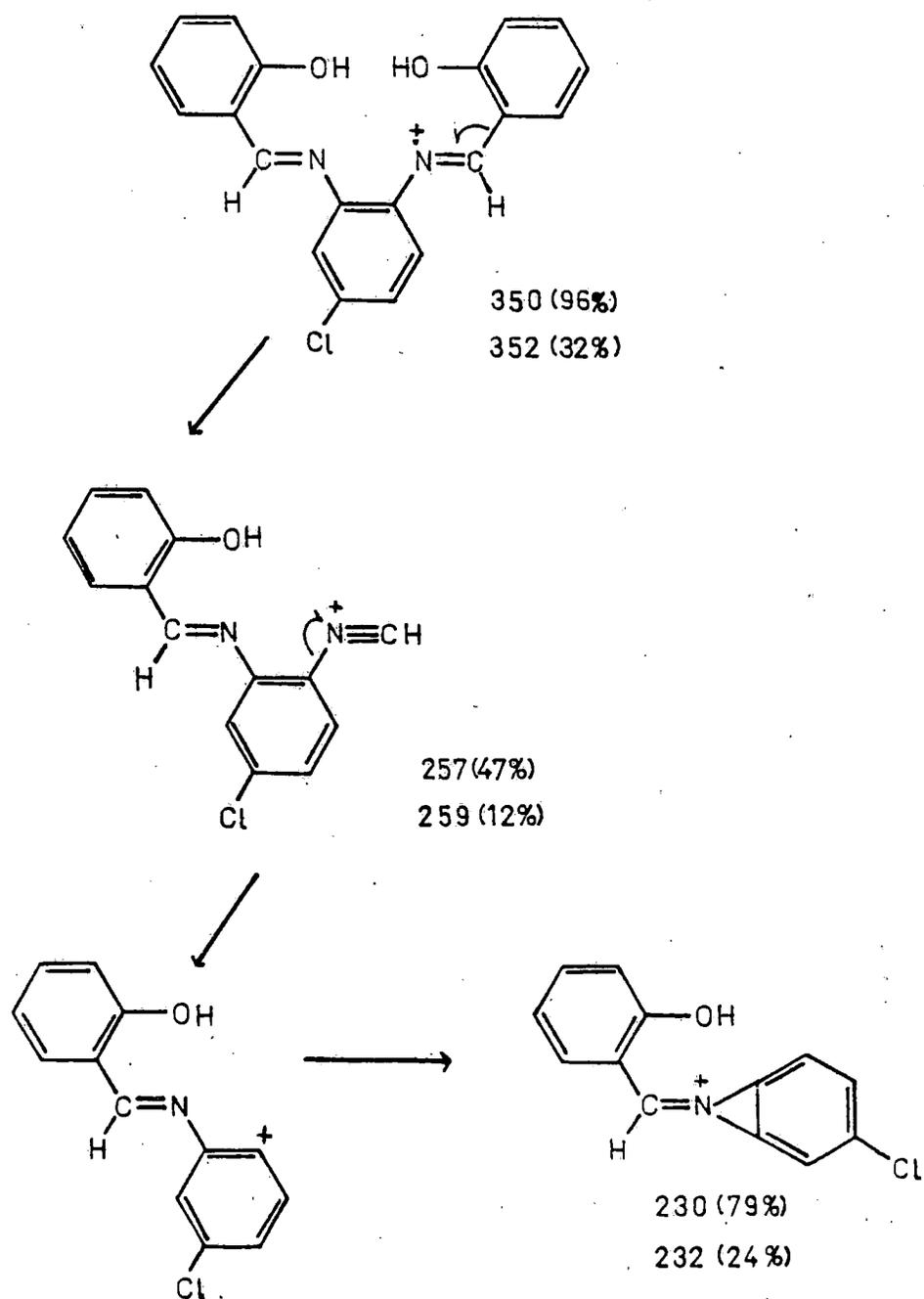


Fig.I.5.4.- Mecanismo de fragmentación propuesto para el ligando Sal-3,4-Cl.

## I.6.- DIFRACCION DE RAYOS X EN POLVO.-

Los difractogramas de polvo de rayos X de los ligandos Sal-3,4-t y Sal-3,4-Cl se han obtenido utilizando un difractómetro con radiación de Co  $K_{\alpha}$  ( $\lambda=1.7889\text{\AA}$ ). Se ha utilizado  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como referencia interna en la corrección de las posiciones angulares de las reflexiones observadas en los espectros.

La velocidad de barrido fue un grado ( $2\theta$ ) por minuto .

Las densidades observadas fueron medidas por el método picnométrico usando n-Heptano a 21°C.

Los difractogramas en polvo fueron interpretados siguiendo el método de Wolf (55)(56)(57). Las dimensiones de las celdas fueron posteriormente refinadas por mínimos cuadrados (58).

Los resultados se encuentran en la tabla I.6.1 y I.6.2. Es de destacar que ambos ligandos presentan el mismo sistema cristalino.

TABLA I.6.1

Datos del difractograma en polvo del ligando Sal-3,4-t

d(obs)	d(cal.)	I/I <sub>0</sub>	H	K	L
10.181	10.176	83.1	1	0	0
7.950	7.944	45.5	1	1	1
6.094	6.098	32.0	1	0	2
5.743	5.739	21.9	0	2	$\bar{1}$
5.591	5.591	56.7	1	2	0
5.156	5.154	38.8	0	1	$\bar{2}$
5.088	5.088	61.2	2	0	0
4.929	4.936	43.3	2	0	2
4.298	4.297	17.4	2	2	1
4.142	4.142	61.8	0	3	$\bar{1}$
4.083	4.083	38.8	1	3	0
3.978	3.977	12.4	2	2	2
3.642	3.642	18.5	1	3	$\bar{1}$
3.490	3.490	84.3	2	3	1
3.353	3.353	100.0	2	3	0
3.318	3.309	34.3	2	3	2
2.828	2.831	19.7	3	3	2

Sistema : Monoclinico.

a= 11.220(4)Å; b=13.379(3)Å; c=12.316(4)Å; M=330.39

$\beta$  = 65.08(4)°; V= 1676.9(7)Å<sup>3</sup>; Z=4;

dens.(obs)= 1.34g/cc; dens.(cal)= 1.31g/cc;

TABLA I.6.2.-

Datos del difractograma en polvo del ligando Sal-3,4-Cl.-

d(obs)	d(cal.)	I/I <sub>0</sub>	H	K	L
10.161	10.131	96.8	1	0	1
6.101	6.106	25.5	0	0	$\bar{2}$
5.730	5.732	28.7	1	1	2
5.535	5.535	100.0	0	2	$\bar{1}$
5.177	5.178	64.4	2	1	1
5.066	5.065	95.4	2	0	2
4.295	4.295	38.4	1	1	$\bar{2}$
4.129	4.125	37.0	0	3	0
4.070	4.071	35.6	0	0	$\bar{3}$
3.479	3.478	87.0	1	3	2
3.340	3.342	10.6	2	3	1
2.970	2.970	34.7	2	3	$\bar{1}$
2.809	2.808	22.7	4	0	1

Sistema : Monoclínico.

a= 11.417(7)Å; b=12.37(1)Å; c=13.22(1)Å; M=350.81

$\beta$ = 67.45(8)°; V= 1725 Å<sup>3</sup>; Z=4;

dens.(obs)= 1.41g/cc; dens.(cal)= 1.35g/cc;

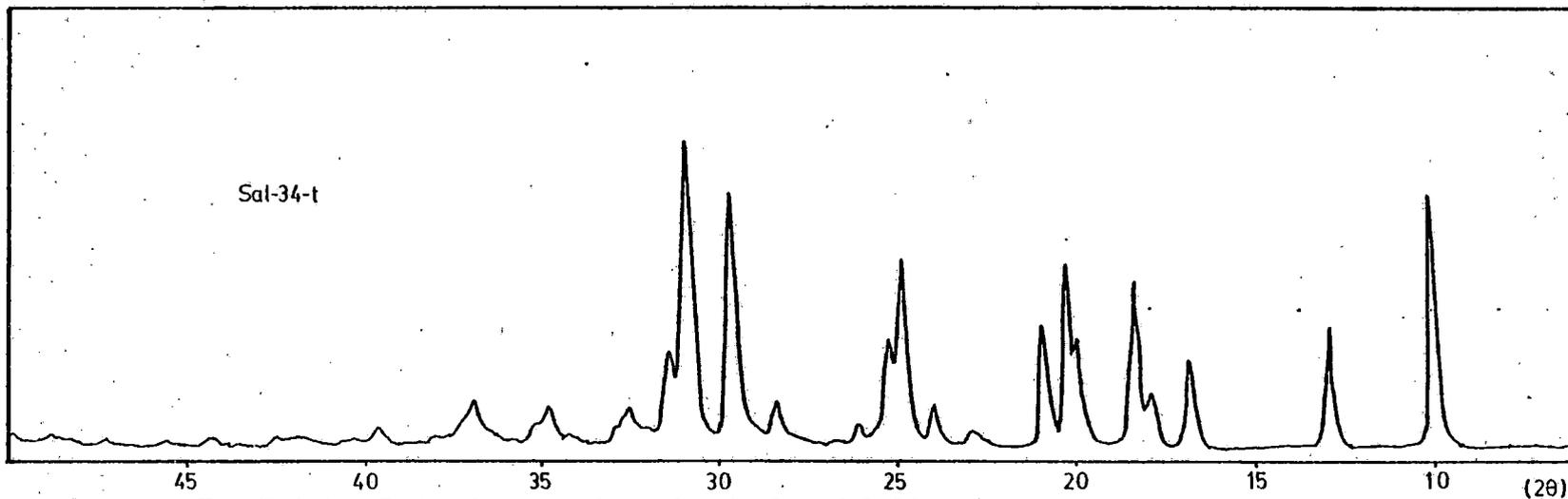


Fig.I.6.1.- Difractograma de R-X en polvo del ligando Sal-3,4-t.-

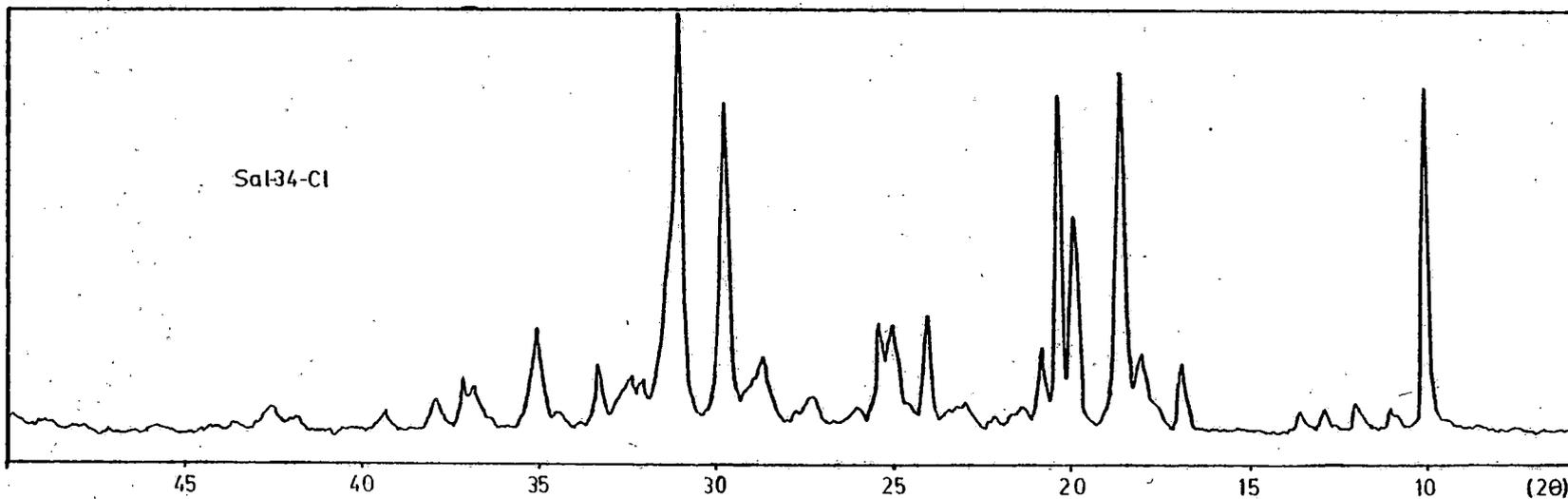


Fig.I.6.2.- Difractograma de R-X en polvo del ligando Sal-3,4-Cl.-

## I.7.- BIBLIOGRAFIA CAPITULO I.-

- (1) Grubber, S.J.; Harris, C.M. y Sinn, E.;  
J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1805 (1968).
- (2) Williams, D.H.; Fleming, I.; " Métodos espectroscópicos en Química Orgánica". Ed. Urmo, Bilbao (1968).
- (3) Nakanishi, K.; "Infrared Absorption Spectroscopy". Holden Day, San Francisco (1962), pg. 25.
- (4) Bellamy, L.J.; "The Infrared spectra of complexes molecules". Chapman & Hall, III edición, Londres (1975) pag. 109.
- (5) Bellamy, L.J.; Ibid., pg. 113.
- (6) Williams, D.H.; Fleming, I., op.cit, pag 62.
- (7) Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; "Identification spectrometrique de composés organiques", Masson et Cie. Gauthier-Vilards. Paris. pag. 80.
- (8) Baker, A.W.; Shaulgin, A.T.; J. Am. Chem. Soc., 81, 1523 (1959).
- (9) Mederos, A.; Manrique, F.G.; Medina, A.;  
Anales de Química, 76, 33 (1980).
- (10) Bellamy, L.J.; "Advanced in infrared group frequencies".  
Menthuen and Co. Ltd., England (1969). Pag. 275.
- (11) Ueno, K.; Martell, A.E.; J. Phys. Chem., 59, 998 (1955).
- (12) Kim, B.; Miyake, C.; Imoto, S.; J. Inorg. Nucl. Chem, 37, 963 (1975).

- (13) Mohapatra, B.K.; Gurus, S.; *Ibid.*, 40, 1178 (1978).
- (14) Akbar, M.; Teoh, S.G.; *Ibid.*, 41, 809 (1979).
- (15) Akbar, M.; Teoh, S.G.; *Ibid.*, 40, 2013 (1979).
- (16) Williams, D.H.; Fleming, I., *op.cit.*, pag 61.
- (17) Nakanishi, K.; *op.cit.*, pg 14.
- (18) Bellamy, L.J.; "The infrared....". *op.cit.*, pg. 48.
- (19) Bellamy, L.J.; *Ibid.*, pg. 119.
- (20) Bellamy, L.J.; *Ibid.*, pg. 15.
- (21) Ueno, K.; Martell, A.E.; *J. Phys. Chem.*, 60, 1270 (1956).
- (22) Martell, A.E.; Linn, R.; Calvin, M.; *J. Inorg. Nucl. Chem. Letters* 15, 170 (1958).
- (23) Dudek, G.; *J. Org. Chem.*, 32, 822 (1967).
- (24) Dudek, G.; Dudek, E.P.; *J. Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 3, 241 (1967).
- (25) Stocker, F.B.; Fordice, M.W.; Larson, J.K.; Thorstenson, *J. Org. Chem.*, 31, 2380 (1966).
- (26) Iobal, A.F.M., *J. Org. Chem.*, 37, 2791 (1972).
- (27) Kovacic, J.E.; *Spectrochim. Acta* 23A, 183 (1967).
- (28) Clougherty, L.E.; Sousa, J.A.; Wyman, G.M.; *J. Org. Chem.*, 22, 462 (1957).
- (29) Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; *op.cit.*, pg. 92.
- (30) Bellamy, L.J.; "Advanced in....", *op.cit.*, pg. 50.
- (31) Bellamy, L.J.; "The infrared....", *op.cit.*, pg. 78.
- (32) Bellamy, L.J.; *ibid.* pg. 24 y 26.
- (33) Bellamy, L.J.; *ibid.* pg. 74.
- (34) Williams, D.H.; Fleming, I., *op.cit.*, pag 26.
- (35) Nakanishi, K.; *op.cit.*, pg 127.
- (36) Conley, R.T.; "Espectroscopía Infrarroja", Ed. Alhambra,

- Col. Vertrix, 42. Madrid (1979), pg. 115-116.
- (37) Conley, R.T.; op. cit., pg. 143.
- (38) Percy, G.C.; Thornton, D.A.; J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 3357 (1972); 35, 2719 (1973).
- (39) Archer y col. Inorg. Chem., 18(10), 2908 (1979)
- (40) Nathan, J.; Diaz, E.; "Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear". Limusa-Wiley, Mexico (1970). Pg. 22-23.
- (41) Pople, J.A.; J. Chem. Phys., 24, 1111 (1956).  
Pople, J.A.; Schneider, W.G.; Bernstein, H.J.; "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance". McGraw-Hill Book. New York, 1959. pg. 248.
- (42) Sharman, G.M.; Roels, O.A.; J. Org. Chem., 38, 3648 (1973).
- (43) Euser, L.J.; Anderson, C.F.; Applegate, H.F.; Bohme, E.H.; Dolphini, J.F.; Puar, M.S.; J. Org. Chem., 39, 3929 (1974).
- (44) Chamberlain, N.F.; "The practice of RMN Spectroscopy". Plenum Press, New York, 1974. Pg. 123.
- (45) Pople, J.A.; Schneider, W.G.; Bernstein, H.J.; ibid. pg. 273, 413.
- (46) Kita, S.; Hashimoto, M.; Iwazumi, M.; Inorg. Chem., 18, 3432 (1979).
- (47) Porte, A.L.; Gutowsky, H.S.; J. Org. Chem., 28, 3216 (1963).
- (48) Scholand, D.; "Molecular Symmetry". D. van Nostrand Company. Londres, 1965. pg. 204.
- (49) Minkin, V.I.; Zhdanov, E.A.; Medyantseva, E.A.; Ostroumov, Y.A.; Tetrahedron, 23, 3651 (1963).
- (50) Smith, W.F.; Tetrahedron, 19, 445 (1963).
- (51) Jaffé, B.H.; Si-Yung Yeh; Gardner, R.W.; J. Mol. Spectr., 2, 120 (1958).
- (52) Jaffé B.H.; Orchin, M.; "Theory and application of ultra-

violet Spectroscopy ". John Wiley and Sons, Inc., New York,  
1966. pg.282.

- (54) Nardin,G.; Pahor,N.B.; Calligaris,M.; Delise,P.; Dodic,G.;  
Randaccio,L.; J.C.S. Dalton,2478 (1976).
- (55) Wolf,P.M.; Act. Cryst., 10, 590 (1957).
- (56) Wolf,P.m.; J.Appl.Cryst., 1, 108 (1968).
- (57) Kohlbeck,F.; Horl,E.M.; J.Appl.Cryst.,9, 28 (1976).
- (58) XRay LSUCRE. Freiburg (1973).

C A P I T U L O   I I

## II.1.- OBTENCION Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS Cu(sal-3,4-t) Y Ni(sal-3,4-t), Cu(sal-3,4-Cl) y Ni(sal-3,4-Cl).-

En la preparación de complejos metálicos que contienen como ligandos bases de Schiff existen tres vías sistemáticas (1). A saber:

a) Reacción directa de la amina con el complejo que contenga como ligando el compuesto con el grupo carbonilo. Este método ha sido ampliamente desarrollado por Pfeiffer(2).

b) Reacción directa del compuesto que contenga el grupo carbonilo con el aminocomplejo del metal; método empleado por Curtis(3) en la formación de complejos macrocíclicos de gran estabilidad.

c) Reacción de una sal del metal, generalmente un acetato, con la base previamente preparada, empleando como disolvente un alcohol o una mezcla alcohol/agua.

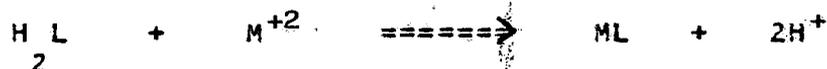
d) Reacción de todos los componentes a la vez (carbonilo + amina + metal).

e) Reacción de la amina con el compuesto que contenga el grupo carbonilo, en presencia del metal. Se mezclan la amina con el compuesto carbonílico y transcurrido un cierto tiempo, se añade la sal del metal, calentándose, posteriormente, si es necesario. Este método se conoce con el nombre de "template

synthesis", cuya traducción sería algo así como "síntesis plantilla", dado que el metal actúa de horma o plantilla. Este método se utiliza en el caso de que el grupo carbonilo y la amina no reaccionen entre sí. El metal en disolución se coordina a ambos compuestos, acercando los grupos amino y carbonilo y dando lugar a la condensación de la base de Schiff (4).

En el presente trabajo nos hemos decidido por el procedimiento "c" debido a la estabilidad de ambas bases en disolución alcohólica. Procedimiento, por lo demás, ampliamente utilizado con anterioridad en nuestro laboratorio(5)(6).

El proceso de síntesis de los complejos podemos esquematizarlos de la siguiente forma:



Suponemos, pues, la formación de complejos internos y no se excluye la posibilidad de que moléculas del disolvente entren en la esfera de coordinación.

El complejo Cu(sal-3,4-t) fue obtenido por Gruber y col, según indicamos en I.1, pero sólo estudian sus propiedades magnéticas, utilizándolo posteriormente como "ligando" para formar complejos dinucleares (7).

### II.1.1.- Síntesis de Cu(sal-3,4-t).

"Se preparan en caliente dos disoluciones, una de 1,00gr.(0,005moles) de Cu(AcO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O en metanol y otra de

1,65gr.(0,005moles) de Sal-3,4-t también en metanol. Ambas disoluciones se llevan a una temperatura próxima a la de ebullición y se mezclan, continuándose el calentamiento. A los pocos minutos aparece un precipitado marrón oscuro de aspecto pulverulento que se separa por filtración; se recristaliza en cloroformo, se lava con etanol y se seca bajo lámpara de IR. Se conserva en un desecador con pentóxido de fósforo a vacío."

#### II.1.2.- Síntesis de Ni(sal-3,4-t).

"Se mezclan dos disoluciones, una de 1,65gr.(0,005moles) de Sal-3,4-t en metanol caliente y otra de 1,24gr. de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  también en metanol caliente. Instantáneamente se colorea la disolución de rojo muy intenso y, poco a poco, aparece un precipitado del mismo color. Se recoge este en una placa filtrante y se lava con etanol. Se recristaliza en cloroformo. Se seca bajo lámpara de IR y se conserva en un desecador con pentóxido de fósforo a vacío."

#### II.1.3.- Síntesis de los complejos Ni(sal-3,4-Cl) y Cu(sal-3,4-Cl) .-

Para estos complejos se sigue el mismo procedimiento general de síntesis indicado en los apartados anteriores, utilizando el ligando Sal-3,4-Cl.

#### II.1.4.- Análisis elemental.-

El análisis de C, H y N se realizó en un analizador

elemental automático. El cobre y el níquel se analizaron en un aparato de Absorción Atómica, para lo cual fue preciso destruir previamente los complejos, disolviéndolos en una mezcla nítrico-sulfúrico y calentando hasta desaparición de humos pardos. Se realizaron un total de tres determinaciones para cada producto y la media aritmética de los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II.1.1, en la que también se incluyen los de C, H y N.

Los resultados experimentales concuerdan con los calculados teóricamente para los compuestos con fórmulas empíricas y pesos moleculares siguientes:

Cu(sal-3,4-t).....391,91.....	(C	H	N	O	Cu)	
	21	16	2	2	n	
Ni(sal-3,4-t).....387,08.....	(C	H	N	O	Ni)	
	21	16	2	2	n	
Cu(sal-3,4-Cl).....412,32.....	(C	H	Cl	N	O	Cu)
	20	13	2	2	n	
Ni(sal-3,4-t).....407,49.....	(C	H	Cl	N	O	Ni)
	20	13	2	2	n	

Los resultados, como se observa en la Tabla II.1.1, están de acuerdo con un complejo interno con relación metal/ligando=1/1, en todos los casos anhidros.

#### II.1.5.- Propiedades.-

Los productos obtenidos son sólidos policristalinos, insolubles en agua. En disolventes como etanol y metanol son ligeramente solubles; algo más en caliente. En cloroformo son solubles, así como en diclorometano, piridina y

dimetilsulfóxido.

Los dos complejos de Cu(II) son de color marrón y los de Ni(II) rojo intenso. Los cuatro complejos descomponen sin fundir por encima de 350C y son estables a la oxidación atmosférica, puesto que muestras de ellos expuestas al aire durante semanas no experimentan cambio de aspecto o peso.

TABLA II.1.1

	%C	%H	%N	%M
Cu(sal-3,4-t)				
teorico	64,69	4,37	7,04	16,20
experim.	64,36	4,12	7,15	16,21
Ni(sal-3,4-t)				
teorico	65,77	4,60	7,38	15,19
experim.	65,04	4,16	7,22	15,14
Cu(sal-3,4-Cl)				
teorico	58,26	3,18	6,79	15,41
experim.	58,47	3,03	6,37	15,63
Ni(sal-3,4-Cl)				
teorico	58,95	3,21	6,87	14,41
experimental	59,12	2,95	6,43	14,30

## II.2.- ESPECTROS INFRARROJOS.-

Se han realizado los espectros infrarrojos de complejos  $\text{Ni}(\text{sal-3,4-t})$ ,  $\text{Cu}(\text{sal-3,4-t})$ ,  $\text{Ni}(\text{sal-3,4-Cl})$  y  $\text{Cu}(\text{sal-3,4-Cl})$ , en las mismas condiciones que el de la base, dado que el estudio comparativo de los mismos constituye un elemento clarificador de sus estructuras, fundamentalmente en los aspectos relacionados con las frecuencias vibracionales del ligando.

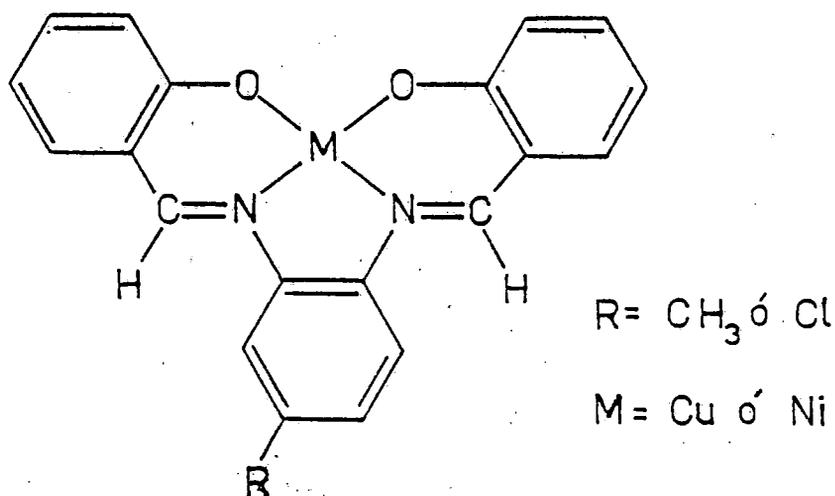


Fig.II.2.1.- Complejos  $\text{M}(\text{sal-3,4-t})$  y  $\text{M}(\text{sal-3,4-Cl})$ , donde  $\text{M} = \text{Ni}$  o  $\text{Cu}$  y  $\text{R} = \text{CH}_3$  o  $\text{Cl}$  .-

En las Fig.II.2.2 y siguientes se muestran los espectros IR de los cuatro complejos. En la Tabla II.2.1 se presenta un resumen de las bandas de los complejos Ni(Sal-3,4-t) y Cu(sal-3,4-t) comparadas con la base de Schiff Sal-3,4-t. En la Tabla II.2.2 se presenta el mismo resumen para el ligando Sal-3,4-Cl y sus complejos con Ni(II) y Cu(II).

### II.2.1.- Discusión y asignación de las bandas.-

La Fig.II.2.1 muestra la supuesta estructura para estos complejos.

Discutiremos en primer lugar el espectro IR de los complejos Ni(sal-3,4-t) y Cu(sal-3,4-t). Posteriormente, y dada su similitud, sólo haremos un breve comentario sobre los complejos Ni(sal-3,4-Cl) y Cu(sal-3,4-Cl).

#### II.2.1.1.- Complejos Ni(sal-3,4-t) y Cu(sal-3,4-t) .-

##### i) Región $2600-3200\text{cm}^{-1}$ .-

Desaparece, en el espectro de ambos complejos, la ancha banda, de intensidad media, entre  $2600$  y  $3200\text{cm}^{-1}$  que asignamos, en la base, a la vibración de tensión de los enlaces O-H fenólicos con fuerte asociación intramolecular con los nitrógenos imínicos. Esto es consecuente con la sustitución, en los complejos, de los hidrógenos fenólicos por los iones Ni(II) y Cu(II).

Siguen apareciendo, en cambio, los picos que en el espectro de la base de Schiff asignamos a la vibración de tensión de los enlaces C-H, tanto en los saturados como en los

insaturados, en la región  $3060-2860\text{cm}^{-1}$ .

**ii) Banda a  $1615\text{cm}^{-1}$ .-**

Asignamos la fuerte banda a  $1615\text{cm}^{-1}$ , en los espectros de los complejos, a la vibración de tensión del enlace C=N. No se observa desplazamiento de la misma al pasar del ligando a los complejos, lo que indica que el enlace imínico es poco afectado por la coordinación, estando de acuerdo con datos bibliográficos para compuestos similares (7)(8)(9)(10)(11).

**(ii) Banda a  $1525$ ,  $1365$  y  $1330\text{cm}^{-1}$ .-**

Kovacic (12), en un estudio IR en diecisiete bases de Schiff salicilaldimina y sus respectivos complejos de Cu(II), asigna de forma empírica la vibración de tensión del enlace C-O(fenólico) a una banda próxima a  $1340\text{cm}^{-1}$ .

Gruber y col. (7), apoyándose en el hecho de que la banda próxima a  $1340\text{cm}^{-1}$  es fuertemente afectada al reemplazar la cadena alquilica que une los átomos de nitrógeno, en el Cu(salen), por una cadena arílica, en el Cu(sal-o-fen), la asignan a las deformaciones de la cadena alquilica. En su lugar la  $\nu(\text{C-O})$  fenólico la asignan a una banda próxima a  $1525\text{cm}^{-1}$ , dado que sufre un desplazamiento de  $15-20\text{cm}^{-1}$ , al pasar de los complejos mononucleares a los polinucleares. En los primeros el oxígeno fenólico está bicoordinado, mientras que en los segundos es tricoordinado. La posición de esta banda a una frecuencia tan alta la justifican por el hecho de que el enlace C-O(fenólico) debe tener cierto carácter de doble enlace.

Por otra parte, Percy y Thornton (13), posteriormente, estudian una serie de bases de Schiff salicilaldimina, marcándolas con  $^{15}\text{N}$ , y asignan la  $\nu(\text{C-O})$  fenólico a dos bandas entre  $1300$  y  $1400\text{cm}^{-1}$ .

De esta exposición previa se deduce que una de estas tres bandas debe corresponder a la vibración de tensión del enlace  $\text{C-O}$ (fenólico). Sin embargo, para su asignación sería necesario un estudio IR marcando los productos con isótopos y un estudio Raman de los mismos, técnicas de las que no disponemos en nuestro Laboratorio.

De todas formas intentaremos una aproximación a la asignación de este modo vibracional utilizando los datos cristalográficos disponibles de compuestos similares.

La longitud del enlace  $\text{C-O}$  (fenólico) en el ligando Sal-o-fen, obtenida por un análisis tridimensional de R-X, es  $1,35\text{Å}$ . Este valor indica que el orden de enlace es mayor de uno, lo que es de esperar de acuerdo con las asignaciones IR que se encuentran en la bibliografía: el enlace  $\text{C-O}$  (alifático) vibra a frecuencias menores que el enlace  $\text{C-O}$  (fenólico). Al formarse los complejos esta distancia se acorta, fortaleciendo el enlace y adquiriendo un mayor carácter de doble enlace, como se comprueba en los complejos derivados del ligando Sal-o-fen:

Compuesto	longitudes $\text{C-O}$	ref.
Sal-o-fen.....	1,344...1,346 Å.....	(14)
Co(sal-o-fen) (I).....	1,288...1,312 Å.....	(14)
(II).....	1,292...1,304 Å.....	(14)
Th(sal-o-fen) .....	1,32...1,33 Å.....	(15)

Zr(sal-c-fen) .....1,310...1,319 A.....(16)

1,319...1,322 A.....(16)

Este fortalecimiento del enlace C-O (fenólico) al pasar del ligando a los complejos está en consonancia con las asignaciones empíricas de Kovacic (12), en el sentido de que este autor asigna al enlace frecuencias mayores en los complejos que en los ligandos.

La banda a  $1365\text{cm}^{-1}$  no es asignable a este modo vibracional, puesto que permanece invariable al pasar de los ligandos a los complejos. Por tanto, las bandas atribuibles a la vibración de tensión del enlace C-O (fenólico) son las que se presentan a  $1525$  y a  $1330\text{cm}^{-1}$ .

En la bibliografía más reciente la  $\nu$  (C-O) fenólico es asignada a una banda en el rango  $1300-1350\text{cm}^{-1}$  en complejos en los cuales el C-O está coordinado al metal (16)(17)(18). Además, algunos autores han asignado la banda próxima a  $1525\text{cm}^{-1}$  a una de las vibraciones de tensión de los enlaces  $\phi\text{-C=N}$  (1)(18), que en el ligando vibra en la zona  $1550-1600\text{cm}^{-1}$ .

Por tanto, basándonos en la discusión mantenida asignamos la banda a  $1330\text{cm}^{-1}$  al modo vibracional  $\nu$  (C-O) fenólico.

(v) Banda a  $865\text{cm}^{-1}$  .-

La banda a  $865\text{cm}^{-1}$  que se presentaba en el ligando, y que asignamos a la vibración de flexión fuera del plano, desaparece en los espectros de los complejos debido a la coordinación del oxígeno al metal.

**(vi) Bandas a 825 y 745cm<sup>-1</sup>.-**

Estas bandas, que corresponden a la vibración de flexión fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos, se mantienen prácticamente en la misma posición que en el ligando.

**(vi) Bandas metal-ligando.-**

Los modos vibracionales (M-N) y (M-O) se presentan en la región de bajas frecuencias del espectro IR (por debajo de 700cm<sup>-1</sup>, para M= Cu o Ni) y constituyen un dato fundamental para confirmar la coordinación del ión metálico al ligando. Sin embargo, las asignaciones empíricas de estos modos vibracionales no son, en principio, simples, ya que en esta zona del espectro absorben también otros modos vibracionales del esqueleto de la molécula. Estas bandas, además, están muy solapadas unas con otras, dificultando con ello su localización (6)(19).

Aún cuando los datos más fiables sobre las vibraciones de tensión de los enlaces Cu-M y Cu-O serían los suministrados por el empleo de isótopos de los iones metálicos combinados con un "análisis de coordenadas normales" (19), hemos intentado la localización de las mismas basándonos en los datos suministrados por la bibliografía en compuestos de este tipo.

En nuestro caso, las bandas que pueden ser asignadas a los modos vibracionales M-O y M-N, que no aparecen en el espectro de la base de Schiff sal-3,4-t, Fig.I.2.1, y se presentan en los complejos, Fig.II.2.2-3, son :

Cu(sal-3,4-t)

555 m

420 d

395 d

Ni(sal-3,4-t)

555 m

380 d

Diversos autores (19)(20) coinciden en asignar las bandas en la región 580-480 a la vibración de tensión M-N, y a las que aparecen en la zona próxima a los  $400\text{cm}^{-1}$  a las vibraciones de tensión M-O.

Asignamos por consiguiente la banda  $555\text{cm}^{-1}$ , en ambos complejos a la vibración de tensión del enlace M-N, y las bandas desdobladas en el complejo de Ni(II) a 420 y  $395\text{cm}^{-1}$ , y a  $380\text{cm}^{-1}$  en el complejo de Cu(II), a la vibración de tensión del enlace M-O.

#### II.2.1.2.- Complejos Ni(sal-3,4-Cl) y Cu(sal-3,4-Cl) .-

Dada la similitud entre estos dos complejos y los dos anteriormente estudiados nos limitaremos a dar una tabla con las bandas y sus asignaciones, puesto que la discusión sería prácticamente la misma (Tabla II.2.2).

En cuanto a la vibración de tensión del enlace C-Cl, no nos atrevemos a asignarla, como sucedió en el ligando Sal-3,4-Cl.

Tabla II.2.1.- Bandas IR más importantes del ligando Sal-3,4-t y de los complejos Ni(sal-3,4-t) y Cu(sal-3,4-t).-

Base Schiff	Complejo Ni(II)	Complejo Cu(II)	asignaciones
2600-3200 (ancha)			Tensión O-H fenólicos.
3050d	3060d	3060d	Tensión C-H aromáticos.
3020d	3020d	3020d	" "
2920d	2920d	2920d	Tensión C-H
2850d	2860d	2860d	" "
1615mf	1615mf	1615mf	Tensión C=N.
1590h	1580m	1580m	Tensión C=C.
1560m			
	1525f	1525f	
1480m			" C=C.
1460m			
1365m	1365m	1365m	
1320d			
1280f	1330f	1325f	Tensión C-O.
1230d	1245d	1240d	
865m			Deformación O-H f.d.p.
810m	810m	810m	Def. C-H aromático f.d.p.
745f	745f	745f	" " " "
	555m	555m	Tensión N-M (M= Cu, Ni)
500m	500m	500m	Deformación del esqueleto.
	420d		Tensión M-O (M= Cu, Ni).
	395d	380d	" " "

**Tabla II.2.2.- Bandas IR más importantes del ligando Sal-3,4-Cl  
y de los complejos Ni(sal-3,4-Cl) y Cu(sal-3,4-Cl).-**

Base Schiff	Complejo Ni(II)	Complejo Cu(II)	asignaciones
2600-3000(d)			
1615mf	1610mf	1610mf	tensión C=N.
1575m	1575m	1580m	" C=C
1480f			" C=C
	1520mf	1520mf	
	1460f	1460mf	
	1445mf		
1365m	1370mf	1375mf	
1285f	1335m,a	1335m	tensión C-O
1190m	1195f	1190f	
1155m	1150f	1155f	
1115d			
920f	945m	945m	
860m	900m	900m	
835md	845m	845m	
820d	815d		
	800d	800m	
755mf	750f	755f	def. C-H arom. f.d.p.
735md	735m	735m	
645d	655md	700md	

600md		
595md	595md	585d
	560m	550m
505m	500md	510md
460md	450m	435d
440d		
405md	410md	380md
405md		
320md	330md	320md

=====

mf= muy fuerte; f=fuerte; m=media; d=débil; md=muy débil;  
 def.= deformación ; f.d.p.= fuera del plano.

=====

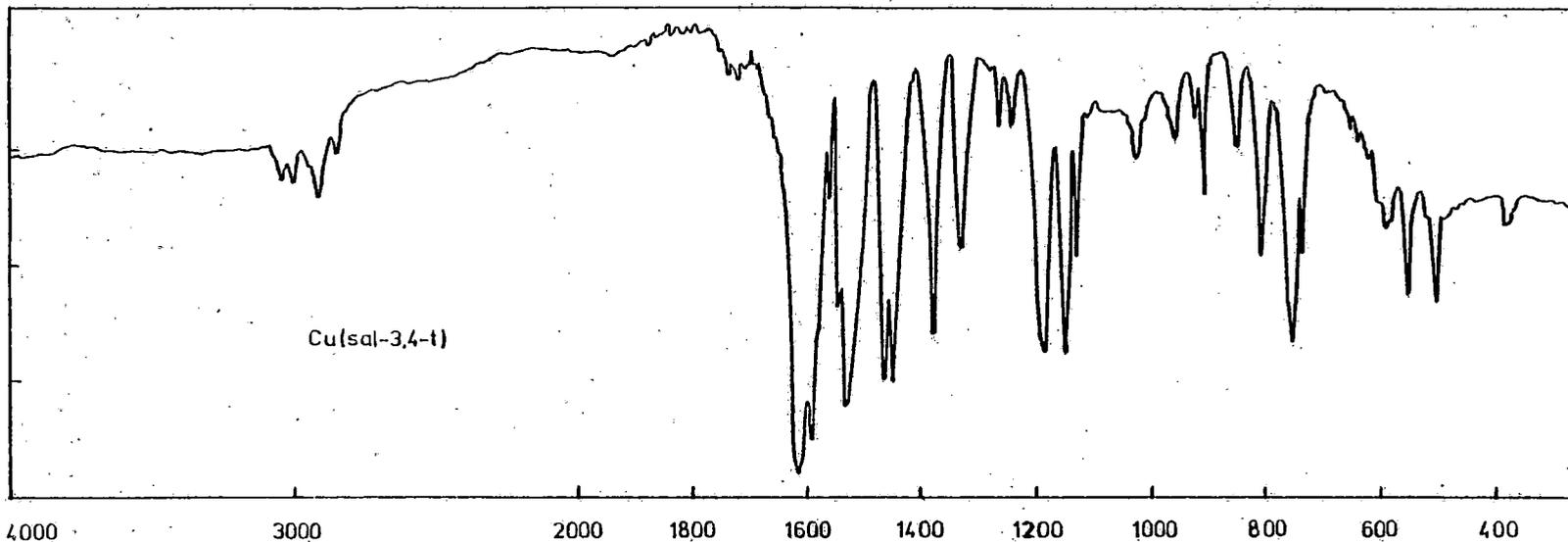


Fig.II.2.2.- Espectro IR del complejo Cu(sal-3,4-t).

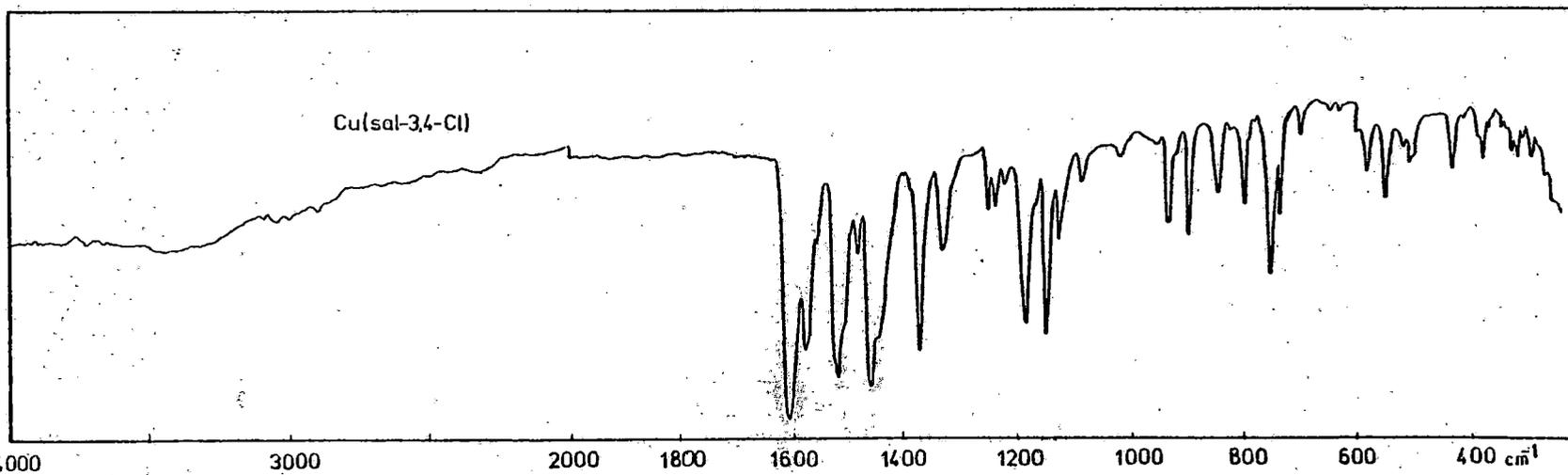


Fig.II.2.3.- Espectro IR del complejo Cu(sal-3,4-Cl).

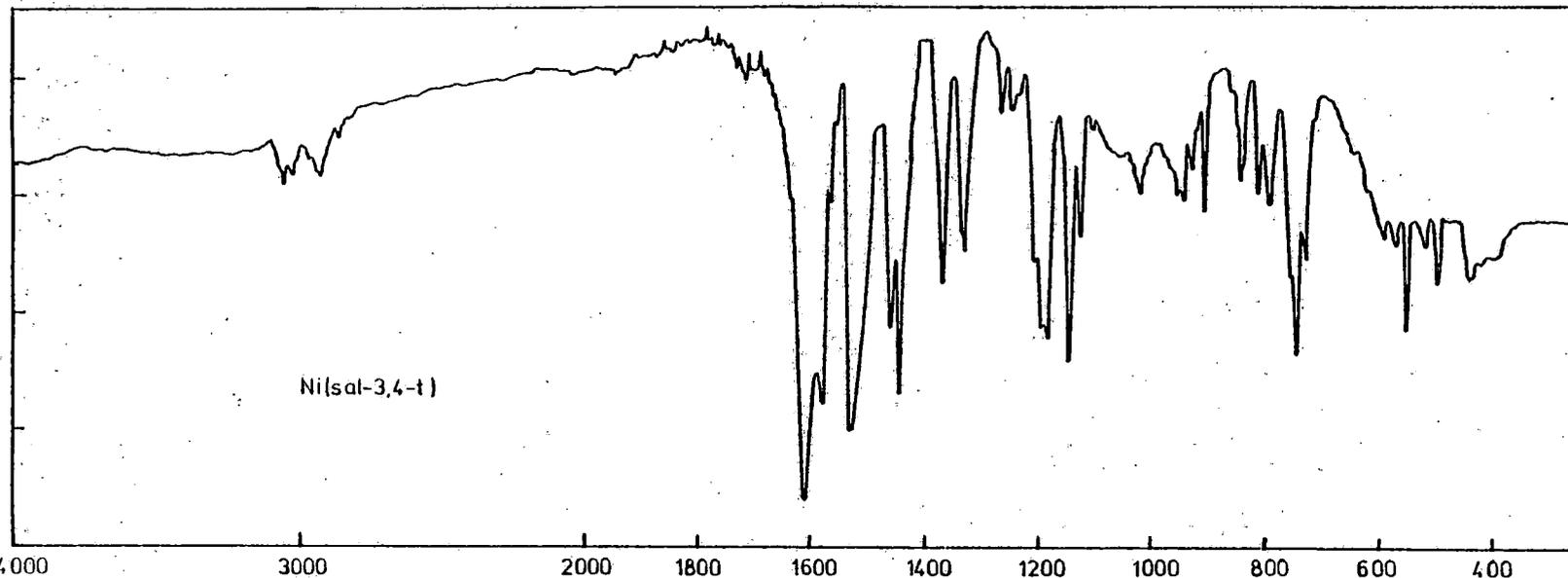


Fig.II.2.4.- Espectro IR del complejo Ni(sal-3,4-t).

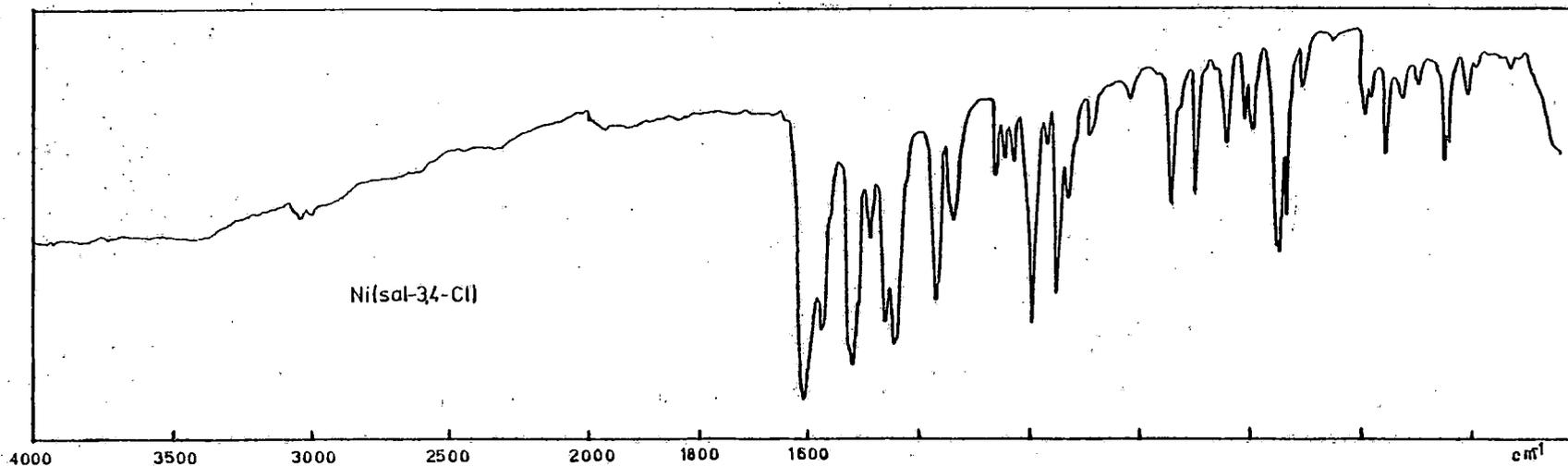


Fig.II.2.5.- Espectro IR del complejo Ni(sal-3,4-Cl).

### II.3.- PROPIEDADES MAGNETICAS

Una gran parte de la comprensión que hoy se tiene de la química de los elementos de transición en estado sólido proviene del cálculo e interpretación de sus propiedades magnéticas, dado que la mayoría de ellos o sus iones tienen estructuras electrónicas con electrones "d" desapareados. Esta técnica, combinada con los datos de la espectroscopía electrónica, es fundamental a la hora de establecer estructuras de los compuestos de coordinación que forman estos elementos o sus iones.

Debido a ello es por lo que hemos realizado las medidas de susceptibilidad magnética de los complejos sintetizados en el presente trabajo, así como la interpretación de los resultados obtenidos.

El método experimental utilizado es el Gouy, que pasamos a describir brevemente.

#### II.3.1.- Método de Gouy.-

Este método (21) mide la acción del campo magnético sobre una muestra cilíndrica, de sección constante, suspendida en él, de tal forma que el extremo inferior del cilindro esté en la

zona de máxima intensidad de campo y el superior en la mínima.

La muestra pende, por medio de una cadena, del brazo de una balanza muy sensible, contenida en un tubo de vidrio de fondo plano y protegida de las corrientes de aire mediante una camisa, también de vidrio, a la que se acopló un termómetro, próximo a la muestra, con objeto de fijar la temperatura a que se realizó cada determinación.

Se empleó un electroimán con piezas polares de 0,5 pulgadas de diámetro y una distancia entre polos de 0,5 pulgadas y se fijó el campo magnético, en cada caso, con un amperímetro de una precisión de 0,02 amperios.

En estas condiciones, la susceptibilidad magnética gramo,  $X_g$ , de cualquier sustancia viene dada por :

$$X_g = \frac{K.v + B.w}{W} \quad \text{Ec.I}$$

expresión en la que para un valor determinado del campo:

K: susceptibilidad magnética del aire=  $0,029 \times 10^{-6}$  .

v: volumen de la muestra.

w: fuerza ejercida por el campo sobre la muestra.

W: peso de la muestra.

B: constante que depende de las dimensiones de la muestra y de la intensidad del campo.

Se realizó siempre con un volumen de muestra previamente establecido.

Antes de cualquier determinación se calculó experimentalmente el diamagnetismo del tubo de vidrio, por medio de la diferencia de pesadas del tubo vacío: con campo y

sin campo.

El peso de la muestra se obtiene por diferencia de pesadas, sin campo, entre el tubo vacío y lleno de producto; la magnitud de la fuerza ejercida por el campo sobre la misma se calcula pesando la muestra con campo y sin campo y la diferencia entre estas dos pesadas, a la que se suma el magnetismo del vidrio, es el valor de la fuerza ejercida por el campo.

Conocida la susceptibilidad magnética gramo se calcula, a partir de ella, la susceptibilidad magnética molar,  $X_m$ , que viene dada por:

$$X_m = X_g \times PM \quad \text{Ec.II}$$

donde PM es el peso molecular de la sustancia.

Se corrige a continuación  $X_m$  con el diamagnetismo de los ligandos  $X_d$ , para lo cual empleamos las constantes de Pascal referidas a la susceptibilidad magnética del agua,  $-0,75 \times 10^{-6}$ , y donde  $X_d$  viene dada por:

$$X_d = \sum n(i) \cdot X(i) + \lambda \quad \text{Ec.III}$$

siendo  $n(i)$  el número de átomos de susceptibilidad  $X(i)$  y  $\lambda$  la corrección debida a la naturaleza de los enlaces.

En estas condiciones, la susceptibilidad magnética iónica será:

$$X = X_m - X_d \quad \text{Ec.IV}$$

que nos permite calcular el momento magnético efectivo, haciendo uso de la Ecuación de Curie, mediante la siguiente expresión:

$$\mu(\text{ef}) = 2,828 \sqrt{X \cdot T} \quad \text{Ec.V}$$

donde T es la temperatura, en grados kelvin, a la que se

realizaron las medidas.

Previo a cualquier determinación hemos procedido a calcular el valor de  $B$ , constante que depende de la intensidad del campo aplicado, del tubo utilizado y de las dimensiones de la muestra. Trabajando a un volumen de muestra constante y utilizando una sustancia de  $Xg$  conocida,  $[Co(SCN)_4 Hg]$ ,  $Xg = 16,44 \times 10^{-6}$  a  $20C$  ( $21$ ), podemos calcular el valor de  $B$ , a través de la Ec.I. Los valores de  $B$  obtenidos, a intensidades de campo correspondientes a  $0,8$  y  $1,1A$ , son valores medidos de tres determinaciones experimentales. No siempre se utilizó el mismo tubo por lo que estos valores de  $B$  se especificarán para cada caso.

### II.3.2.- Comportamiento magnético del complejo $Cu(sal-3,4-t)$ .-

En la tabla II.3.1 se muestran los datos experimentales para este complejo. Las medidas se realizaron a una temperatura de  $24C$ . Los valores de  $B$  y el volumen utilizados son los siguientes:

$$B(0,8) = 755,897 \times 10^{-6}$$

$$B(1,1) = 419,837 \times 10^{-6}$$

$$v = 0.34 \text{ ml.}$$

La susceptibilidad magnética gramo para cada valor del campo se obtuvo al sustituir los valores experimentales en la Ec.I.

$$Xg(0,8) = 3,22 \times 10^{-6}$$

$$Xg(1,1) = 3,18 \times 10^{-6}$$

y el valor medio:

$$Xg(\text{medio}) = 3,20 \times 10^{-6}$$

Tabla II.3.1.- Datos experimentales del complejo Cu(sal-3,4-t).-  
 =====

pesadas				
	sin campo	con campo		incremento de peso
Tubo vacio	6,05490	6,05440	6,05402	0,00050
Tubo lleno	<u>6,27820</u>	6,27864	6,27899	<u>0,00044</u>
W=	0,22330			
			w = 0,00094	w = 0,00167
			0,8	1,1

=====

Tabla II.3.2.- Contribución diamagnética de los átomos.-  
 =====

átomos	n(i)	X(i)x10 <sup>+6</sup>	n(i).X(i)x10 <sup>+6</sup>
C	21	-6,00	-126,00
H	16	-2,93	-46,88
O	2	-4,61	-9,22
N	2	-5,57	-11,14
Cu	1	-12,80	-12,80

$\sum n(i).X(i) = -206,04 \times 10^{-6}$

=====

Tabla II.3.3.- Corrección de constitución.-

tipo de enlace	n. de enlaces	corrección por enlace	corrección total
aromáticos	18	$-0,24 \times 10^{-6}$	$-4,32 \times 10^{-6}$
C=N-R	2	$8,20 \times 10^{-6}$	$16,40 \times 10^{-6}$
C terciarios	2	$-1,29 \times 10^{-6}$	$-2,58 \times 10^{-6}$
			$\lambda = 9,50 \times 10^{-6}$

Aplicando la Ec.II se obtiene la susceptibilidad magnética molar, teniendo en cuenta que los análisis indican la formación de un complejo interno, con una relación metal/ligando = 1/1, al que corresponde un peso molecular de 391,91.

$$X_m = (3.20 \times 10^{-6}) \times 391.91 = 1254.11 \times 10^{-6}$$

Mediante la Ec.III se calcula la corrección diamagnética,  $X_d$ . Los datos y el cálculo de  $\sum n(i).X(i)$  se muestran en la Tabla II.3.2. El cálculo de la corrección de constitución se da en la Tabla II.3.3. Con estos obtenemos que:

$$X_d = (206,04 + 9,50) \times 10^{-6} = -196,54 \times 10^{-6}$$

y la susceptibilidad iónica será:

$$X = X_m - X_d = 1254,11 \times 10^{-6} - (-196,54 \times 10^{-6}) = 1450,65 \times 10^{-6} \text{ cgs/átomogrammo}$$

y el momento magnético efectivo se obtiene sustituyendo en la Ec.V, teniendo en cuenta que  $T=297,15K$ .

$$\mu_{(ef)} = 2.828 \sqrt{(1450.50 \times 10^{-6})(297.1)} = 1.86 \text{ M.B.}$$

**II.3.3.- Comportamiento magnético del complejo Ni(sal-3,4-t).-**

Los datos experimentales para este complejo se muestran en la Tabla II.3.4. Las medidas se llevaron a cabo a una temperatura de 24C.

El hecho de que la fuerza ejercida por el campo magnético ( $w$ ) sea negativa, indican que el producto es diamagnético.

**Tabla II.3.4.- Datos experimentales del complejo Ni(sal-3,4-t).-**

```

=====
----- pesadas -----
sin campo   con campo   incremento de peso
Tubo vacío   6,05490   6,05440   6,05402   0,00050   0,00083
Tubo lleno  6,24057  6,23985   6,23937  -0,00072  -0,00120
W= 0,18567                               w = -0,00022  w = -0,00032
=====
    
```

**II.3.4.- Comportamiento magnético del complejo Cu(sal-3,4-Cl).-**

En la Tabla II.3.5 se muestran los datos experimentales para este complejo, medidos a 23C. Los valores de B y el volumen de muestra empleados son los siguientes:

$$B(0,8) = 892,35 \times 10^{-6}$$

$$B(1,1) = 502,12 \times 10^{-6} \quad \text{y } v = 0,328 \text{ml}$$

La susceptibilidad magnética gramo para cada valor del campo se obtuvo al sustituir los valores experimentales en la Ec.I.

$$Xg(0,8) = 3,58 \times 10^{-6}$$

$$Xg(1,1) = 3,23 \times 10^{-6}$$

y el valor medio:

$$Xg(\text{medio}) = 3,40 \times 10^{-6}$$

**Tabla II.3.5.- Datos experimentales del complejo Cu(sal-3,4-Cl).-**

=====					
----- pesadas -----					
	sin campo		con campo		incremento de peso
Tubo vacio	6,92150	6,92090	6,92050	0,00060	0,00100
Tubo lleno	<u>7,04880</u>	7,04870	7,04862	<u>-0,00010</u>	<u>-0,00018</u>
W =	0,12730			w = 0,00050	w = 0,00082
				0,8	1,1
=====					

**Tabla II.3.6.- Contribución diamagnética de los átomos.-**

=====			
átomos	n(i)	X(i) x 10 <sup>+6</sup>	n(i).X(i) x 10 <sup>+6</sup>
-----			
C	20	-6,00	-120,00
H	13	-2,93	-38,09
O	2	-4,61	-9,22
N	2	-5,57	-11,14
Cl	1	-20,1	-20,1
Cu	1	-12,80	-12,80
			$\sum n(i).X(i) = -211,35 \times 10^{-6}$
=====			

Tabla II.3.7.- Corrección de constitución.-

tipo de enlace	n. de enlaces	corrección por enlace	corrección total
aromáticos	18	$-0,24 \times 10^{-6}$	$-4,32 \times 10^{-6}$
C=N-R	2	$8,20 \times 10^{-6}$	$16,40 \times 10^{-6}$
C terciarios	2	$-1,29 \times 10^{-6}$	$-2,58 \times 10^{-6}$
			$\lambda = 9,50 \times 10^{-6}$

Aplicando la Ec.II se obtiene la susceptibilidad magnética molar, teniendo en cuenta el análisis elemental, la determinación por absorción atómica del cobre corresponde a un complejo interno, con una relación metal/ligando igual a 1/1, al que corresponde un peso molecular de 391,91.

$$X_m = 1420,44 \times 10^{-6}$$

Mediante la Ec.III se calcula la corrección diamagnética,  $X_d$ . Los datos y el cálculo de  $\sum n(i).X(i)$  se muestran en la Tabla II.3.6. El cálculo de la corrección de constitución se da en la Tabla II.3.7. Con estos obtenemos que:

$$X_d = (-211,35 + 9,50) \times 10^{-6} = -201,85 \times 10^{-6}$$

y la susceptibilidad iónica será:

$$X = X_m - X_d = 1403,95 \times 10^{-6} - (-201,85 \times 10^{-6}) =$$

$$1605,85 \times 10^{-6} \text{ cgs/átomogrammo}$$

y el momento magnético efectivo se obtiene sustituyendo en la Ec.V, teniendo en cuenta que  $T=296K$ .

$$\mu_{(ef)} = 2.828 \sqrt{(1605.85 \times 10^{-6})(296)} = 1.96 \text{ M.B.}$$

### II.3.5.- Comportamiento magnético del complejo Ni(sal-3,4-Cl).-

Los datos experimentales para este complejo se muestran en la Tabla II.3.8. Las medidas se llevaron a cabo a una temperatura de 23C.

El hecho de que la fuerza ejercida por el campo magnético ( $w$ ) sea negativa, indica que el producto es diamagnético.

Tabla II.3.8.-Datos experimentales del complejo Ni(sal-3,4-Cl).-

```

=====
-----pesadas-----
sin campo  con campo  incremento de peso
Tubo vacío  6,92150  6,92090  6,92050  0,00060  0,00100
Tubo lleno  6,24057  6,23985  6,23937  -0,00072  -0,00120
W= 0,18567                                w  =-0,00022 w  =-0,00032
                                0.8                1.1
=====

```

### II.3.6.- Discusión de los momentos magnéticos.-

#### II.3.6.1.- Complejos Ni(sal-3,4-t) y Ni(sal-3,4-Cl).-

El análisis elemental de los complejos Ni(sal-3,4-t) y Ni(sal-3,4-Cl) indica que se trata de complejos con relación metal/ligando igual a 1/1 que no contienen moléculas adicionales de disolvente, en estado sólido. Teniendo en cuenta que el anión de la base de Schiff correspondiente, que

actua como ligando, es tetradentado, debe tratarse de complejos tetracoordinados, en caso de que no exista polimerización a través de los oxígenos fenólicos, lo que necesariamente implicaría un aumento del índice de coordinación, situación que en ocasiones se presenta en complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II) con bases de Schiff bi y tetradentadas como ligandos (22)(23) (24)(25)(26).

Un aumento del índice de coordinación a seis debe descartarse, pues el momento magnético de los complejos octaédricos de Ni(II), con un término fundamental  ${}^4A_{2g}$ , correspondiente a una estructura de único spin  $(t_{2g})^6(e_g)^2$ , presenta momentos magnéticos comprendidos entre 2,9 y 3,5 M.B. (27), como en el caso de los complejos Ni(sal-2,4-t). $2H_2O$  y Ni(sal-m-fen). $2H_2O$  que tienen  $\mu(\text{efec})$  de 3,55 y 3,22 M.B. (28), mientras que el complejo que estudiamos es diamagnético.

Este carácter diamagnético parece evidenciar una estructura cuadrada plana, con un estado fundamental  ${}^1A_{1g}$ ,  $(e_g)^4(a_{1g})^2(b_{2g})^2(b_{1g})^0$ . Si bien Ballhausen y Maki (29)(30), han encontrado que en casos raros, en campos muy débiles, pueden producirse complejos paramagnéticos.

### II.3.6.2.- Complejos Cu(sal-3,4-t) y Cu(sal-3,4-Cl) .-

Los análisis elementales de los complejos Cu(sal-3,4-t) y Cu(sal-3,4-Cl) indican que se trata de complejos sin moléculas adicionales de disolvente, con una relación metal/ligando 1/1. El Cu(II),  $d^9$ , con un electrón desapareado, independientemente de la estequiometría posee un valor del momento magnético, debido sólo al spin, de 1,73M.B. La diferencia entre este

valor y los momentos magnéticos experimentales de ambos compuestos debe asignarse a una contribución orbital, tal y como demostraron Hatfield y Piper (31) en trabajos con el ion  $[\text{CuCl}_4]^{+2}$ , cuadrado plano en el  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CuCl}_4$ , con  $\mu(\text{ef})=1,77\text{M.B.}$  y tetraédrico en el  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ , con  $\mu(\text{ef})=2,0\text{M.B.}$

Distintos autores (7)(20)(32) han encontrado que los complejos pseudotetraédricos de  $\text{Cu}(\text{II})$  con bases de este tipo tienen momentos magnéticos comprendidos entre 1,88 y 1,92 M.B., a temperatura ambiente, mientras que los cuadrados planos oscilan entre 1,83 y 1,86 M.B. Se aprecia, por consiguiente, un aumento del  $\mu(\text{ef})$  al pasar de una estructura cuadrada plana a otra pseudotetraédrica.

El valor del momento magnético efectivo, 1.96 M.B., para el complejo de  $\text{Cu}(\text{sal-3,4-Cl})$  parece indicar una mayor distorsión pseudotetraédrica a partir de la simetría plano cuadrada, que en el complejo  $\text{Cu}(\text{sal-3,4-t})$ , con un  $\mu(\text{ef})=1.86\text{M.B.}$  Esto puede deberse a efectos de empaquetamiento cristalino, de hecho pertenecen a distintos sistemas, si bien no cabe descartar que la diferencia entre el cloro y el metilo no se reduce sólo a efectos estéricos, sino también inductivos que puedan alterar los niveles energéticos. De todas formas, las propiedades magnéticas no nos van a permitir, por sí solas, asignar una geometría al entorno del átomo central. Hemos de recurrir, por tanto, a la interpretación del espectro electrónico conjuntamente (sección II.4).

## II.4.- ESPECTROS ELECTRONICOS .-

En las Fig.II.4.1-5 se encuentran representados los espectros electrónicos de reflectancia difusa y en disolución en cloroformo y piridina, de los complejos Ni(sal-3,4-t), Ni(sal-3,4-Cl), Cu(sal-3,4-t) y Cu(sal-3,4-Cl). Las Tablas II.4.1-4 recogen las principales bandas de estos espectros.

Se sintetizaron, por otra parte, los complejos Ni(salen), Ni(sal-o-fen), Cu(salen) y Cu(sal-o-fen) y se realizaron sus espectros electrónicos en las mismas condiciones que los complejos estudiados en este capítulo, al objeto de observar la influencia de la conformación y simetría de las bases de Schiff en la geometría del entorno del ion central. En las Tablas II.4.5-6 se muestran las principales bandas de estos espectros electrónicos.

Con la discusión de los espectros electrónicos pretendemos sacar consecuencias estructurales de los complejos, teniendo en cuenta los resultados de las medidas de susceptibilidades magnéticas.

### II.4.1.- Complejos Ni(sal-3,4-t) y Ni(sal-3,4-Cl) .-

La mayoría de los complejos tetracoordinados de Ni(II) prefieren la geometría cuadrada plana (33). Esto es una

consecuencia natural de la configuración  $d^8$ , puesto que el conjunto de ligandos planos da lugar a que uno de los orbitales  $d$ , el  $d_{x^2-y^2}$ , de simetría  $b_{1g}$  en el grupo puntual  $C_{2v}$ , sea el orbital de más energía, un orbital monodegenerado, a suficiente diferencia de energía de los otros cuatro,  $d_{xy}(b_{2g})$ ,  $d_z^2(a_{1g})$ , y  $d_{xz}$  y  $d_{yz}(e_g)$ , (indicados según las energías decrecientes), el modelo de solapamiento angular demuestra que la configuración  $d^8$  prefiere a la geometría cuadrada plana frente a la tetraédrica, pues la estructura  $D_{4h}$  minimiza mejor los efectos antienlazantes de los electrones  $d$  y queda favorecida (34). Cuando los efectos estéricos y de RPECV son importantes, se favorece la geometría tetraédrica  $T_d$ , y en el caso de complejos débiles, para una configuración  $d^8$  es probable encontrar estructuras intermedias entre la cuadrada plana y la tetraédrica de simetría  $D_{2d}$ . Por lo tanto, los ligandos más básicos y con menos impedimentos estéricos prefieren la geometría cuadrada plana, y sólo en presencia de ligandos débiles o de impedimentos estéricos harán su aparición las geometrías  $T_d$  y  $D_{2d}$  (34).

En el caso de un complejo  $ML_4(D_{4h})$ , el espectro electrónico del campo de los ligandos será muy rico, pero la excitación electrónica desde la configuración electrónica fundamental (en el modelo de orbitales moleculares)  $(e_g)^4 (a_{1g})^2 (b_{2g})^2 (b_{1g})^0$  debe conducir a configuraciones electrónicas sucesivamente superiores en las que un electrón es promovido al orbital  $(b_{1g})$  a partir de los  $(b_{2g})$ , de  $(a_{1g})$  y de  $(e_g)$  (35).

Los complejos plano cuadrado de Ni(II) son en general

naranja o rojo aunque se conocen ejemplos de verdes y púrpura (36). La mayoría de estos complejos exhiben una banda de absorción fuerte entre 400 y 2000nm ( $\epsilon = 50-500$ ), y en muchos casos una segunda banda más intensa entre 435 y 333nm. Como señala Akbar y Teoh (37) la ausencia de cualquier banda en el rango 650-1000nm, es una fuerte evidencia de que no están presentes estructuras tetraédricas y octaédricas.

Los complejos Ni(sal-3,4-t) y Ni(sal-3,4-Cl) se mantienen rojos y diamagnéticos en disolución de cloroformo, como el Ni(sal-o-fen) y el Ni(salen) (38)(39). En cambio en disolución de piridina el comportamiento es diferente: el Ni(salen) se mantiene diamagnético, mientras que los complejos Ni(sal-3,4-t), Ni(sal-3,4-Cl) y Ni(sal-o-fen) (38)(39) se vuelven paramagnéticos, con probable formación de aductos octaédricos. En el Ni(sal-o-fen) se ha encontrado en disolución de piridina un momento magnético de 2,35M.B. (39). Se ha supuesto que el Ni(salen) se mantiene diamagnético en piridina por las dificultades que crea la cadena quebrada  $N-CH_2-CH_2-N$ , en la conformación "gauche", a una buena coordinación de las moléculas de piridina en posiciones axiales, lo que obviamente no ocurre en el sistema o-fenilén, que es plano. Esta planaridad no crea impedimentos estéricos para que las moléculas de disolventes con átomos dadores interaccionen con el metal en las posiciones axiales.

En las Tablas II.4.1 y II.4.2 se dan las bandas más significativas de los espectros electrónicos en estado sólido (sulfato de bario) y en disolución (cloroformo y piridina) de los complejos Ni(sal-3,4-t) y Ni(sal-3,4-Cl), respectivamente.

El hombro a 525-580nm, observado por reflectancia difusa, está tan enmascarado en disolución por la fuerte banda a 480nm que, en un principio, dudamos de su existencia. Al repasar la bibliografía encontramos que para el complejo Ni(sal-o-fen) se asignaba un hombro en esta posición (centrado a 560nm), del cual no se daba el coeficiente de extinción (40), mientras que de otros similares sí daba. Esto fue lo que nos movió a sintetizar los ligandos sal-o-fen y salen y sus complejos con Ni(II) y Cu(II), para comparar la forma y los coeficientes de extinción de estos complejos con los estudiados en el presente capítulo, en las mismas condiciones.

En disolución de cloroformo los complejos Ni(sal-3,4-t) y Ni(sal-3,4-Cl) presentan un hombro a 560nm, bastante enmascarado por la fuerte banda a 480nm, análogamente a lo que ocurre en el complejo Ni(sal-o-fen), y que se corresponde con la banda del Ni(salen) a 540nm. De acuerdo con Maki(41) y Archer (42), la banda simple del campo de los ligandos para un complejo de Ni(II) rojo diamagnético cuadrado plano cis-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (simetría C<sub>2v</sub>) se atribuye a la transición  $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$  como sucede en el Ni(acacen) y Ni(salen), a 565 y 540nm, respectivamente. La banda encontrada por nosotros en el complejo Ni(sal-3,4-t) cae en la zona esperada para complejos plano cuadrados diamagnéticos de Ni(II) (36).

La intensa banda a 480nm se ha atribuido, en el complejo Ni(sal-o-fen) a una transición interna del ligando del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , si bien no cabe descartar una transferencia de carga M  $\rightarrow$  L (37), si tenemos en cuenta la existencia de orbitales  $\pi^*$  vacíos de baja energía en el ligando (43).

La otra banda intensa a 380nm debe corresponder a una transición interna del ligando  $\pi \rightarrow \pi^*$  (44). La aparición de las bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$  a energías diferentes que en el ligando es consecuencia de los cambios energéticos ocurridos al formarse los enlaces metal-ligando (44).

Si bien los complejos Ni(sal-3,4-t), Ni(sal-3,4-Cl) y Ni(sal-o-fen) permanecen diamagnéticos en disolución en cloroformo, al disolverse en piridina no sólo aparece paramagnetismo, sino que se originan cambios importantes en el espectro electrónico con la aparición de nuevas bandas, Fig.II.4. La banda con doble pico a 780 y 830nm fue también encontrada por Maki (41) en el Ni(salen), pero con un valor de  $\epsilon = 1,4$ , muy pequeño, unas cien veces menor que el coeficiente de extinción de la banda del campo de los ligandos a 540nm, por lo que estos picos fueron interpretados como transiciones prohibidas por el spin singlete-triplete, resultante de la débil perturbación axial de dos ligandos piridina sobre el complejo plano cuadrado  $cis-N_2O_2$ . En los complejos Ni(sal-3,4-t), Ni(sal-3,4-Cl) y Ni(sal-o-fen),  $\epsilon = 300$ , las soluciones son ya paramagnéticas, por lo que la piridina se ha coordinado en posiciones axiales más fuertemente al complejo plano cuadrado. En la simetría  $O_h$  esta sería la banda media del campo de los ligandos, y se desdobra debido a acoplamiento spin-órbita, que mezcla los estados  ${}^3T_{1g}(F)$  y  ${}^1E_g$ , que son muy próximos para determinados valores de  $\Delta$  del campo de los ligandos (45).

La nueva banda que aparece a 442nm no puede ser la banda de más energía del campo de los ligandos  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ , por

su elevado coeficiente de extinción. Podría ser una banda de transferencia de carga M---L, del tipo d--- $\pi^*$ , hacia los orbitales  $\pi^*$  de la piridina. La banda  ${}^3A_{2g}$ ----- ${}^3T_{1g}(P)$  quedaría enmascarada por las intensas bandas de transferencia de carga M---L o internas del ligando  $\pi$ --- $\pi^*$ .

Al variar las relaciones piridina/cloroformo, con una misma concentración de complejo (Fig.II.4.3), se puede observar como la banda a 480nm en cloroformo disminuye su intensidad al ir aumentando la relación piridina/cloroformo, hasta convertirse en un hombro en piridina. Por el contrario, la banda a 440nm observada en piridina va disminuyendo a medida que disminuye la relación piridina/cloroformo, convirtiéndose en un hombro en cloroformo. Por tanto, al disolver los complejos Ni(sal-3,4-t), Ni(sal-3,4-Cl) y Ni(sal-o-fen) en piridina hay, pues, coordinación de dos moléculas de piridina en posiciones axiales sobre el complejo plano cuadrado cis-Ni(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

#### II.4.2.- Complejos Cu(sal-3,4-t) y Cu(sal-3,4-Cl) .-

El modelo de solapamiento angular también predice para los complejos tetracoordinados de Cu(II) (34), que la configuración  $d^9$  prefiere la estructura cuadrada plana  $D_{4h}$  frente a la tetraédrica  $T_d$  para los ligandos que producen campos más fuertes, siempre que no haya impedimentos estéricos que dificulten la estructura cuadrada plana. En el caso de que existan dichos impedimentos, o que los ligandos sean débiles,

se prefiere la estructura pseudotetraédrica ( $D_{2d}$ ) a la tetraédrica  $T_d$ . El modelo de solapamiento angular predice, por tanto, el mismo comportamiento para los complejos tetracoordinados de Ni(II) y Cu(II),  $d^8$  y  $d^9$ , respectivamente.

Por las razones anteriores, y dado que la experiencia indica que los complejos tetraédricos de Cu(II) no presentan ninguna banda entre 500 y 1000nm (9), si no existe polimerización en los complejos Cu(sal-3,4-t) y Cu(sal-3,4-Cl) debemos centrar la discusión en dos opciones estereoquímicas: la cuadrada plana y la pseudotetraédrica.

En las tablas II.4.3 y II.4.4 se dan las bandas más significativas de los espectros electrónicos en estado sólido y en disolución de los complejos Cu(sal-3,4-t) y Cu(sal-3,4-Cl), respectivamente.

#### II.4.2.1.- Complejo Cu(sal-3,4-t) .-

El valor de  $\mu(\text{ef}) = 1,86$  M.B. obtenido por nosotros para el complejo Cu(sal-3,4-t) está en excelente acuerdo con el valor encontrado por Gruber y col. (7),  $\mu(\text{ef}) = 1,87$  M.B., a 310K. Estos mismos autores en otro trabajo (46) estudian también los momentos magnéticos en función de la temperatura y encuentran para  $\mu(\text{ef})$  en M.B.:

complejo	$\mu(\text{ef})$ (M.B.)	$\theta$ (°K)
Cu(salen) .....	1,90.....	-13,5
Cu(sal-1,3-fen).....	1,86.....	-7,0
Cu(sal-o-fen).....	1,81.....	+2
Cu(sal-3,4-t).....	1,84.....	+5

Estos complejos tienen un comportamiento magnéticamente

normal cumpliendo la ley de Curie-Weiss, de acuerdo con las estructuras monómeras encontradas por nosotros mediante espectrometría de masas. Gruber y col. (7) señalan que, para este tipo de complejos  $N_2O_2$ , al ir aumentando la cadena carbonada que une los dos átomos de nitrógeno, aumenta el momento magnético; y esta tendencia al aumento del momento magnético esta relacionada con un aumento de la distorsión desde la estructura cuadrada plana hacia la pseudotetraédrica, por requerimientos estéricos de la cadena N-R-N. Esto hecho también ha sido encontrado, en nuestro laboratorio, en los complejos dimeros  $Cu(\text{sal-m-fen})$  ( $\mu(\text{ef})=1,92$ ) y  $Cu(\text{sal-2,4-t})$  ( $\mu(\text{ef})=1,93$ ) (47), que presentan distorsión hacia la geometría pseudotetraédrica.

Como quiera que el complejo  $Cu(\text{sal-3,4-t})$ , análogamente al  $Cu(\text{sal-o-fen})$ , pertenecen a la secuencia N-C-C-N, y su momento magnético está muy próximo al de los complejos planos cuadrados  $Cu(\text{sal-o-fen})$ ,  $Cu(\text{sal-1,2-propen})$  y  $Cu(\text{sal-1,2-buten})$ , se deduce del valor del momento magnético que el complejo  $Cu(\text{sal-3,4-t})$  es básicamente plano cuadrado, o con una distorsión muy pequeña, dado que su momento magnético corregido (1,84M.B.) (46) es algo inferior al del  $Cu(\text{sal-1,3-propen})$ , 1,86 M.B. y casi del mismo orden de magnitud (1,85-1,86) de los complejos  $Cu(II)$ -N-alquil-salicilaldimina con pequeño grado de distorsión (48). El pequeño aumento del momento magnético con respecto al del  $Cu(\text{sal-o-fen})$  podría atribuirse a pequeños efectos estéricos del radical metilo.

Si comparamos los momentos magnéticos efectivos del

Cu(sal-o-fen) y Cu(sal-3,4-t) ambos con los átomos de nitrógeno en posición orto en el anillo aromático, con los de los complejos Cu(sal-m-fen), 1,92M.8. y Cu(sal-2,4-t), 1,93M.8. (28), ahora con átomos de N en posición meta en el anillo, que son pseudotetraédricos ( lo que se comprobó por rayos X para el  $\text{Cu}_2(\text{sal-m-fen})_2$  (49)), se confirma que el Cu(sal-3,4-t) debe ser plano cuadrado.

El análisis de los espectros electrónicos del complejo Cu(sal-3,4-t), tablas II.4.3, conduce a conclusiones análogas, si lo comparamos con los complejos Cu(sal-o-fen) y Cu(salen), tabla II.4.4. La banda a 570nm es la banda del campo de los ligandos típica de complejos plano cuadrados  $\text{cis-CuN}_2\text{O}_2$ , como Cu(sal-o-fen) (7)(40)(44)(50), Cu(salen) (7)(40)(44), Cu(sal-1,2-propen) (40). Al aumentar la distorsión hacia la geometría pseudotetraédrica la banda se sitúa a menores energías (40)(7): Cu(sal-1,3-propen), 603nm y Cu(sal-1,4-buten), 638nm, en disolución de cloroformo. Los pseudotetraédricos estudiados por nosotros Cu(sal-m-fen) y Cu(sal-2,4-t) (28) presentan la banda del campo de los ligandos a 650nm y sus estructuras son dimeras (49). En estos últimos complejos los átomos de nitrógeno están en posición meta en el anillo aromático, y lo suficientemente alejados para favorecer la dimerización y el entorno pseudotetraédrico del Cu(II). En cambio en los complejos Cu(sal-3,4-t) y Cu(sal-o-fen) los átomos de N están en posición orto en el anillo aromático, lo cual es una disposición apropiada para que el grupo  $\text{N}_2\text{O}_2$  sea plano cuadrado, y en el supuesto de que pudiera haber algún tipo de polimerización esta sería aumentando el número de coordinación

del Cu(II), por uniones del metal con los oxígenos fenólicos de otras moléculas, como sucede en el caso del complejo Cu(salen). Se observa así la influencia decisiva que tiene la conformación y la simetría de la base de Schiff en la estructura de los complejos y en la geometría del entorno que rodea al ion central.

La intensa banda a 425nm, que presentan los complejos Cu(sal-o-fen) y Cu(sal-3,4-t), es a la que se debe fundamentalmente el color pardo de estos, pues su fuerte intensidad se impone sobre la banda más débil del campo de los ligandos. Este resultado, muestra lo peligroso que resulta sacar conclusiones estructurales del color externo aparente de los complejos, sin analizar con cuidado el espectro electrónico. Esta banda se presenta a frecuencias mayores en los complejos derivados de diaminas alifáticas, como Cu(salen) y Cu(sal-1,2-propen), a 370nm (7) en ambos complejos. Este corrimiento batocrómico, en nuestro caso, se debe muy probablemente a efectos de deslocalización electrónica parcial a través del anillo o-fenilén. Si bien al principio se pudo atribuir a transferencias de carga (7)(51), estudios más recientes (50)(52) parecen indicar que se trata de una transición interna del ligando, una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el sistema salicilaldimina, y que en el Cu(sal-3,4-t) debe corresponder a la banda a 340nm en el ligando.

La banda a 310nm en el Cu(sal-3,4-t), se produce a 294nm en el Cu(sal-o-fen), y debe ser también una transición interna del ligando, del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  si comparamos la correspondiente banda a 275nm del Cu(salen) y

Cu(sal-1,2-propen), y tenemos en cuenta las asignaciones de Waters y col. (50)(52)(53). Se produce un análogo efecto de conjugación citados antes, al pasar de los últimos a los primeros.

Se puede observar en las Tablas II.4.3-4 que no hay diferencias básicas en el espectro electrónico al disolver el complejo Cu(sal-3,4-t) en cloroformo o piridina, a diferencia de lo que ocurría con el correspondiente complejos de Ni(II). Análogo es el comportamiento del Cu(sal-o-fen) (54). La piridina, pues, no se coordina prácticamente al complejo plano cuadrado cis-CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, quizás porque la distorsión de Jahn-Teller hace más débil el enlace axial M-L en los iones d<sup>9</sup>.

Tabla II.4.1.- Complejo Ni(sal-3,4-t)

=====					
reflectancia			375	480	525-580(h)
cloroformo	260 (45000)	290,307	380 (31600)	480 (10500)	560(h) (e)
piridina		350	380 (21900)	440 (18300)	475(h) 780,830 (300)

-----  
h=hombro; a= ancha; f= fuerte; e= bastante enmascarada por la fuerte banda a 480 nm; Los valores entre paréntesis son los coeficientes de extinción.  
=====

Tabla II.4.2.- Complejo Ni(sal-3,4-Cl)

=====					
reflectancia			380	485	520-580(h)
cloroformo	260	290,307	380	450 480	560(h)
piridina		330,350	395 425	440 480(h)	780,830

=====

Tabla II.4.3.- Complejo Cu(sal-3,4-t).-

reflectancia	240	310		425	500(h)	550-575
cloroformo		310 (26000)	350,400 (h)	425 (21500)		570 (350)
piridina		310 (165000)	400 (h)	425 (16500)		600 (200)

Tabla II.4.4.- Complejo Cu(sal-3,4-Cl).-

reflectancia	310			425	500(h)	550-575
cloroformo	310		350,405	430		580(h)
piridina	310 (165000)	330	405 (h)	432 (16500)		600 (200)

Tabla II.4.5.- Complejos Ni(sal-o-fen) y Ni(salen).-

```

=====
Ni(sal-o-fen)
cloroformo      258  290,310  380  480  560(h)
                 (41000)                (28600)  (9000)  (a)
piridina                345  380  475  780,830
                   (d)  (f)  (h)
Ni(salen)
cloroformo      256  335,345  411  450  540
                 (62000)  (10000)  (7000)  (h)  (140)
piridina                540  765,820
                   (110)  (1,4)
=====

```

Tabla II.4.5.- Complejos Cu(sal-o-fen) y Cu(salen).-

```

=====
Cu(sal-o-fen)
cloroformo      310  400  425  570(h)
                 (27500)  (h)  (21000)  (340)
Cu(salen)
cloroformo      275  370  560
                 (27500)  (11500)  (390)
=====

```

FIG. II.4.1.- Espectro electrónico del complejo Ni(sal-3,4-t).

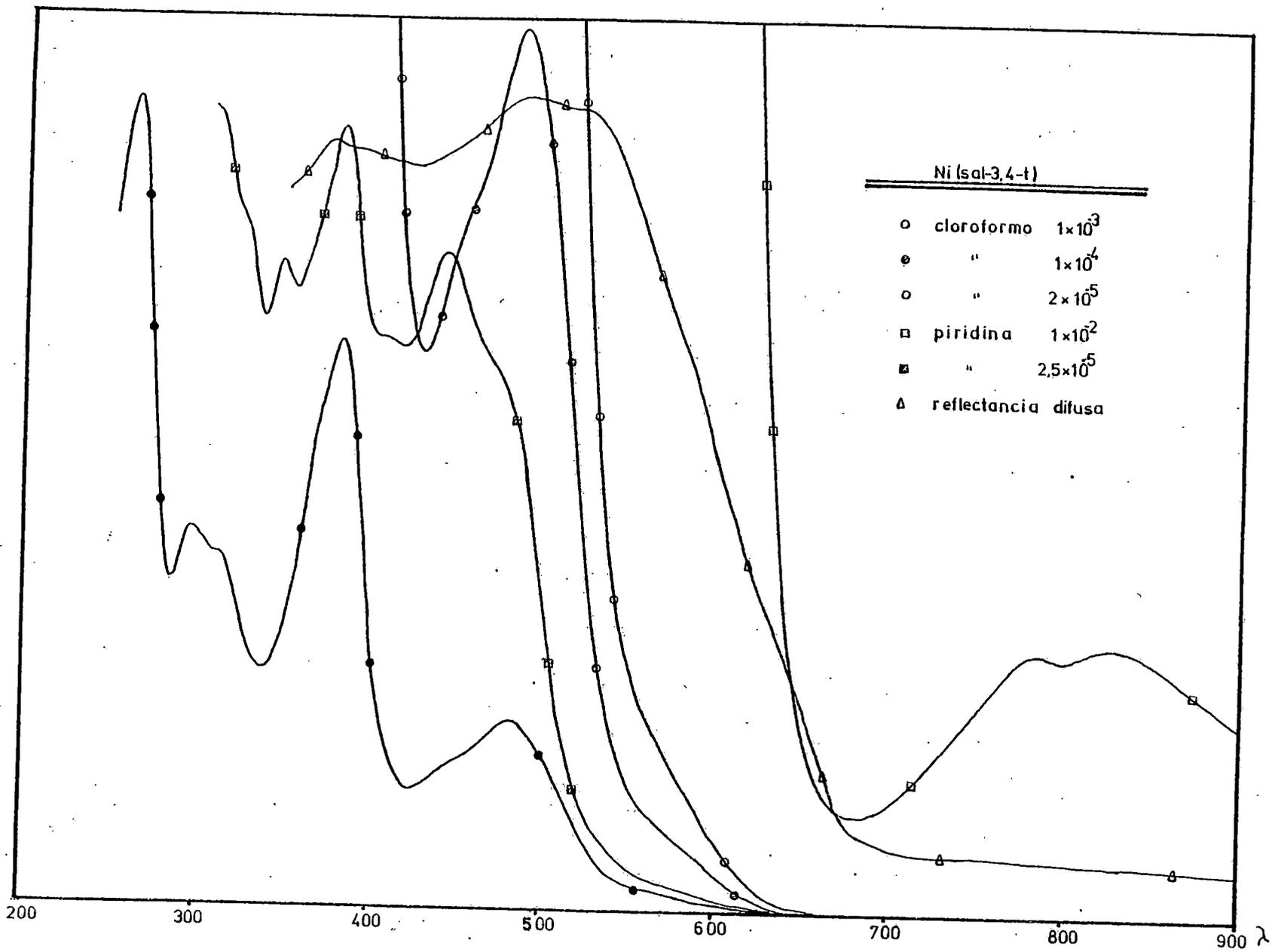
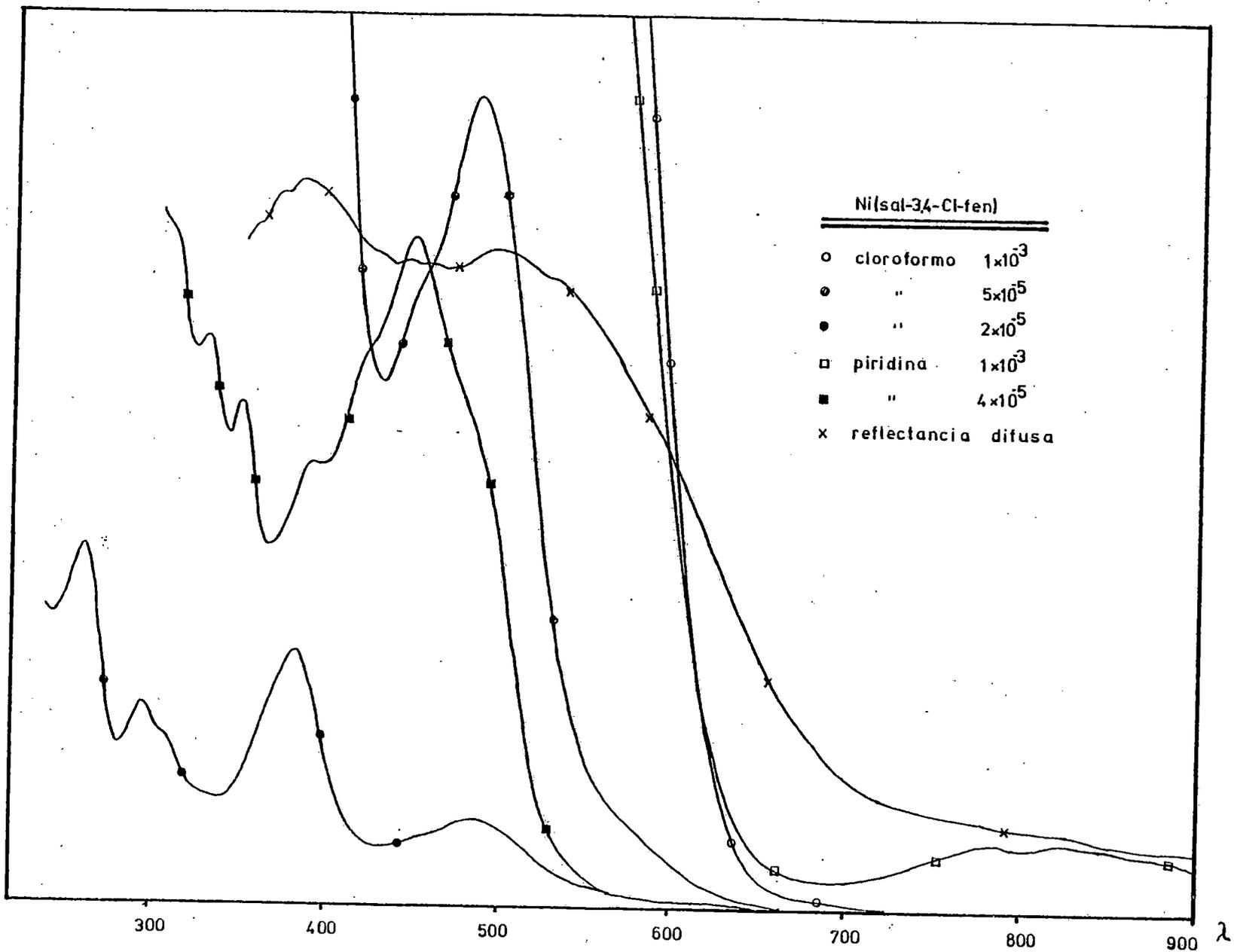


Fig. II.4.2.- Espectro electrónico del complejo Ni(sal-3,4-cl)fen



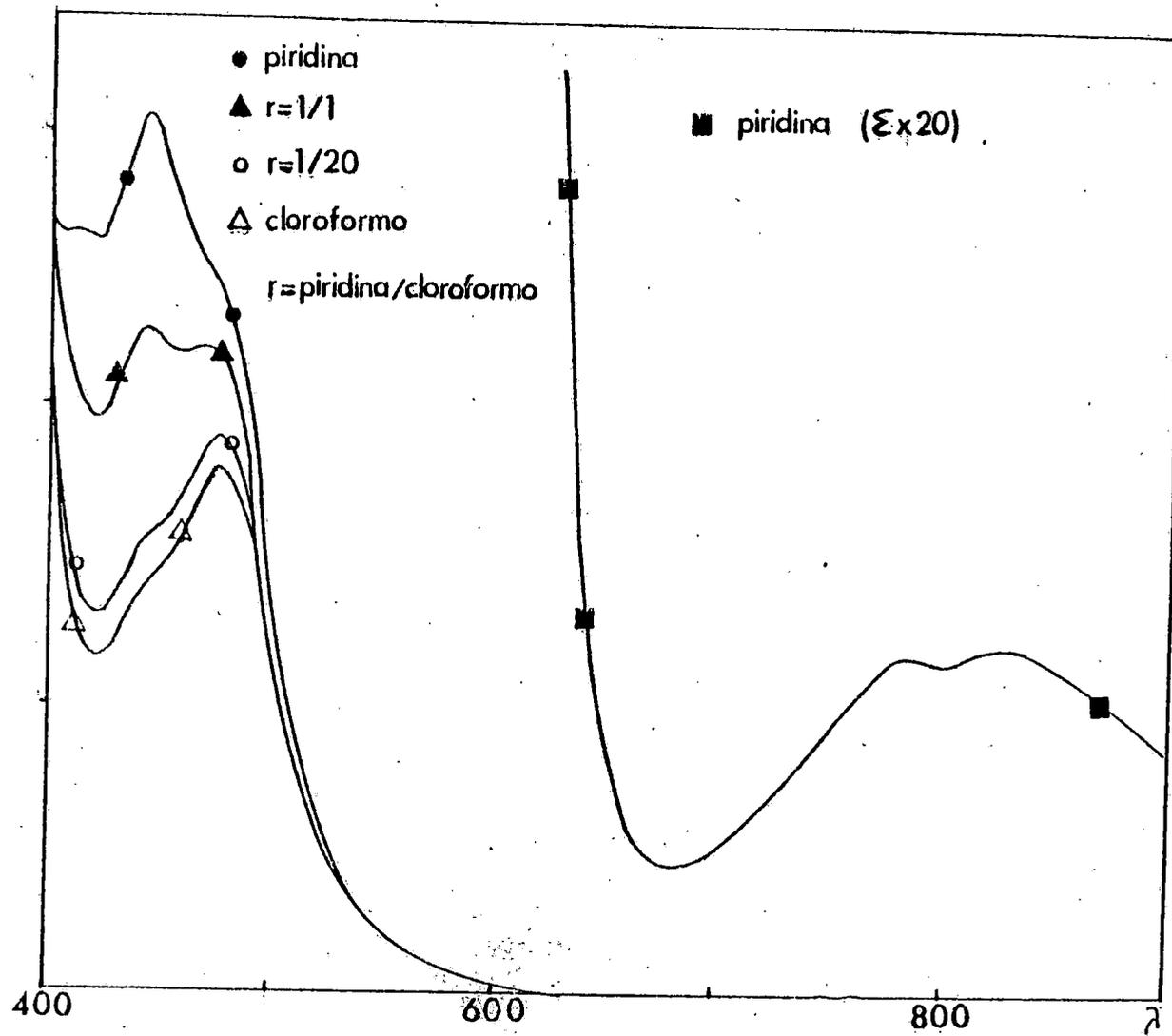


Fig.II.4.3.- Espectro electrónico del complejo Ni(sal-3,4-t) a diferentes relaciones cloroformo piridina.

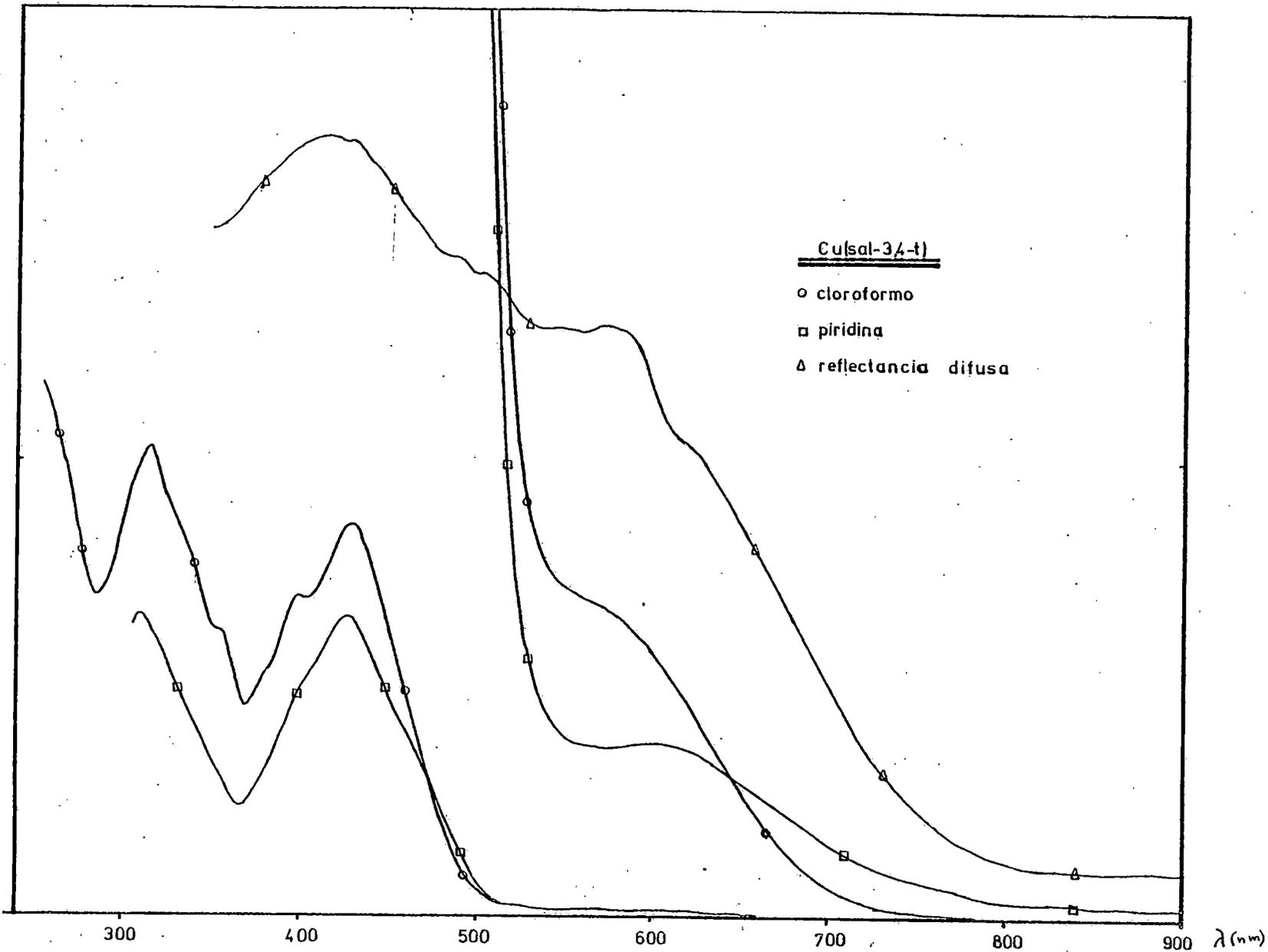


Fig. II.4.4.- Espectro electrónico del complejo Cu(sal-3,4-t).

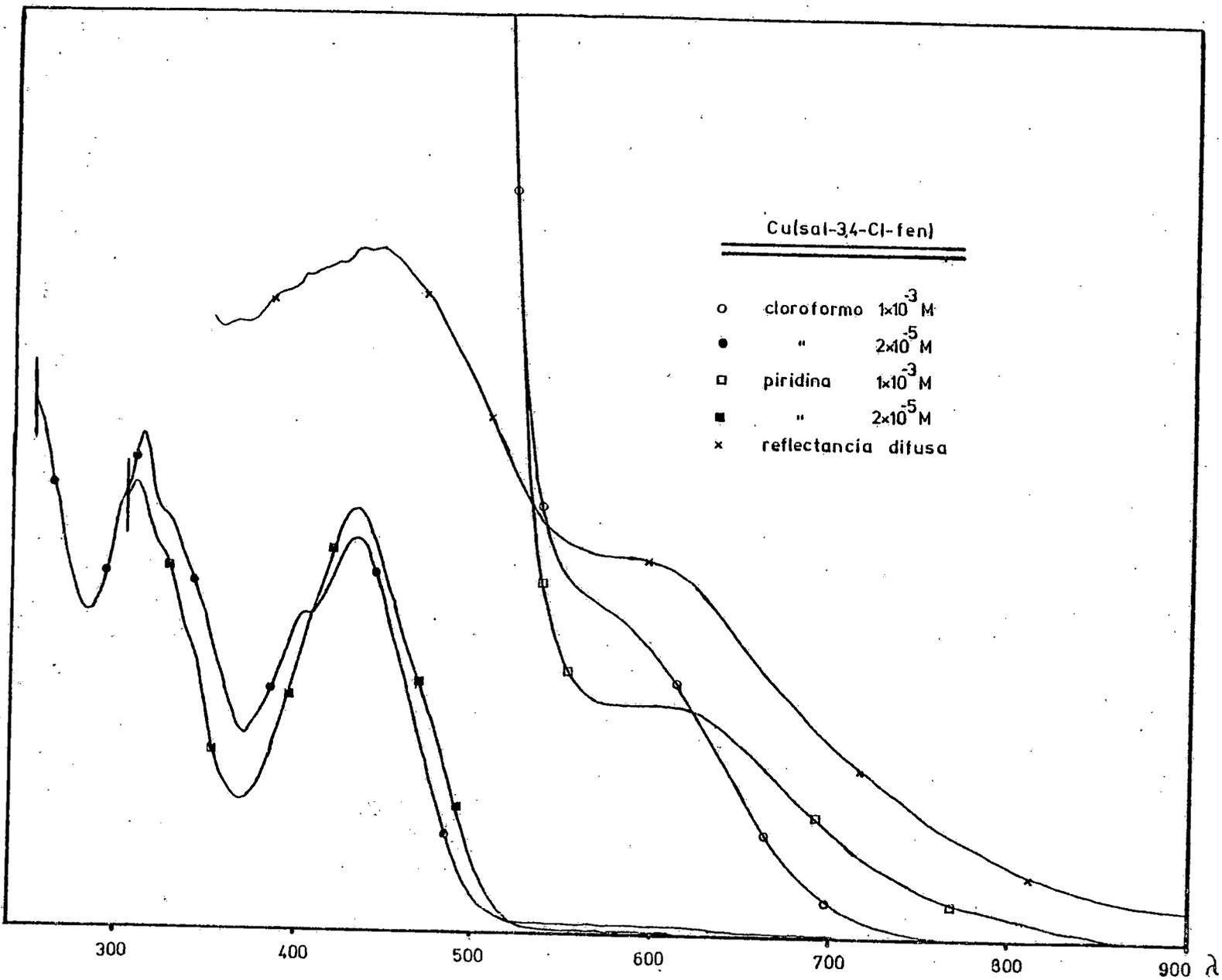


Fig. II.4.5.- Espectro electrónico del complejo Cu(sal-3,4-CI).

## II.5.- ESPECTROS RMN DE LOS COMPLEJOS Ni(sal-3,4-T) Y Ni(sal-3,4-Cl).-

La técnica de RMN  $^1\text{H}$  proporciona, en muchos casos, datos muy valiosos de los complejos metálicos. Sin embargo, es necesario que el complejo sea diamagnético en disolución, lo cual supone grandes limitaciones en su uso.

Dado que los complejos Ni(sal-3,4-t) y Ni(sal-3,4-Cl) son diamagnéticos en estado sólido (Sección.II.3) y se mantienen diamagnéticos (sección II.4), en disolución de cloroformo se procedió a la realización de los espectros RMN  $^1\text{H}$  en disolución

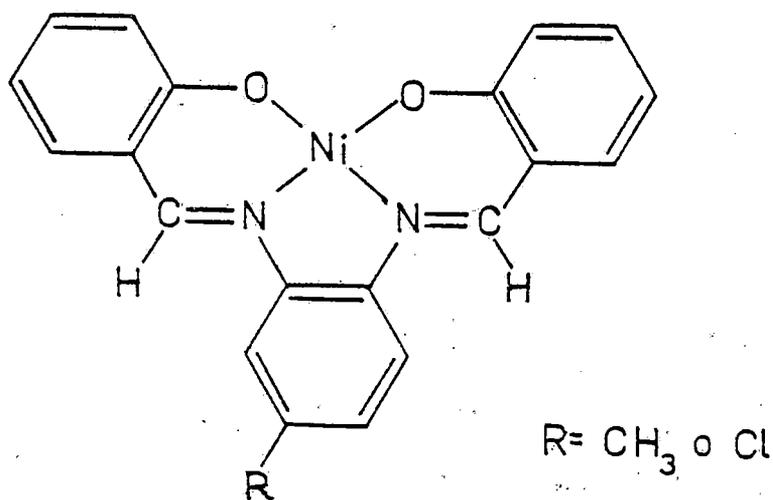


Fig.II.5.1.- Complejos Ni(sal-3,4-t) y Ni(sal-3,4-Cl).-

de cloroformo deuterado (Fig.II.5.2-3). En la Tabla II.5.1 y II.5.2 se muestran los datos de ambos espectros y se han incluido los correspondientes a cada ligando con la finalidad de su comparación.

### Discusión y asignación de las señales.-

En la Fig.II.5.1 se muestra la supuesta estructura de los complejos Ni(sal-3,4-t) y Ni(sal-3,4-Cl).

Ninguno de los dos complejos es lo suficientemente soluble, por lo que fue necesario recurrir al método acumulativo de espectros, que tiene un inconveniente: la aparición de señales de pequeñas impurezas del disolvente empleado. En este sentido, es destacar tres señales de gran intensidad que se observan en los espectros de ambos complejos (Fig.II.5.2-3).

La primera ( $7,3\delta$ ) es, claramente, debida a las pequeñas porciones de cloroformo que no ha sido deuterado (55). La segunda ( $1,5\delta$ ) es debida, sencillamente, a  $H_2O$ , que cuando se le añade agua deuterada se desplaza a campos más altos ( $4,8\delta$ ) (55). Por último, la señal a  $1,3\delta$  esta relacionada con impurezas del disolvente pero que no sabemos atribuir.

#### 1) Protones metilo.-

Para el complejo Ni(sal-3,4-t) se presenta como un sigulete a  $2,36\delta$ , que es una posición muy cercana a la del ligando ( $2,40\delta$ ). Es muy importante el hecho de que esta señal se presente como un sigulete, puesto que hace presuponer que

no existe acoplamiento con el protón imínico Ha colateral; lo contrario significaría un acoplamiento de largo alcance.

Esta señal no se presenta, desde luego, para el complejo Ni(sal-3,4-Cl).

#### ii) Protones aromáticos.-

Debido a que el sistema aromático es bastante complejo no hemos calculado las constantes de acoplamiento (J). Este sistema se presenta como un multiplete amplio a  $6.5-7.5\delta$ . Dentro del multiplete se puede distinguir un octuplete desplazado ligeramente hacia campos más bajos.

#### iii) Protones fenólicos.-

Se observa la desaparición de los protones fenólicos, para ambos complejos, lo cual confirma la coordinación del metal a los oxígenos fenólicos del ligando.

#### iv) Protones imínicos Ha.-

Estos protones se presentaban como un singulete en ambos ligandos, sin embargo, en los complejos Ni(sal-3,4-t) y Ni(sal-3,4-Cl) se presentan como un doblete.

En la interpretación del espectro RMN de los ligandos se apuntó que ambos poseen libre rotación a través del enlace N- $\phi$ . Sin embargo, en el complejo Ni(sal-3,4-T) se pierde esta libre rotación debido a la coordinación del metal, que fuerza a la planaridad de la molécula.

El hecho de que estos protones se presenten como un doblete se puede justificar, en principio, de formas

diferentes:

a) Que exista acoplamiento entre estos protones  $H_a$  y los protones colaterales del anillo de la toluendiamina.

b) Que existan, simplemente, interacciones estéricas entre estos mismos protones, que al introducir en la molécula el grupo metilo o el átomo de cloro cierta asimetría, los protones  $H_a$  se presentan desplazados uno respecto del otro.

De la discusión previa mantenida en este capítulo se deduce que los complejos  $Ni(\text{sal-3,4-t})$  y  $Ni(\text{sal-3,4-Cl})$  deben ser planos o cercanos a la planaridad. Por lo que los protones imínicos están muy próximos a los protones aromáticos colaterales del anillo toluendiamina. Un acoplamiento entre ellos se debe descartar, puesto que sería de largo alcance ( $C=N-C=C$ ) y tendría una constante de acoplamiento ( $J$ ) muy elevada. Además, este acoplamiento se tendría que presentar en el complejo  $Ni(\text{sal-o-fen})$ , sin embargo, esto no sucede, ya que hemos obtenido su espectro en el mismo espectrómetro y la señal correspondiente a los protones imínicos se presenta como un singulete.

La única justificación encontrada por nosotros al desdoblamiento de la señal correspondiente a los protones  $H_a$  en los complejos  $Ni(\text{sal-3,4-t})$  y  $Ni(\text{sal-3,4-Cl})$ , es que existan interacciones estéricas asimétricas forzadas por la mayor planaridad del ligando en el complejo, puesto que la correspondiente señal es un singulete en el ligando. Los grupos sustituyentes en las aminas influyen considerablemente, puesto que el desdoblamiento no se presenta en el complejo  $Ni(\text{sal-o-fen})$ .

Tabla II.5.1.- Señales RMN del ligando Sal-3,4-t y del complejo Ni(sal-3,4-t) .-

<u>ligando</u>				<u>complejo</u>		
metilo	2,40	S	3	2,36	S	3
aromat.	6,85-7,40	C	11	6,57-7,58	C	11
imin.	8,59	S	2	8,14	S	1
				8,18	S	1
fenol	13,10	S	1	-		
	13,16	S	1	-		

S= singulete; C= señal compleja. ( $\delta$ )

Tabla II.5.2.- Señales RMN del ligando Sal-3,4-Cl y del complejo Ni(sal-3,4-Cl) .-

<u>ligando</u>				<u>complejo</u>		
aromat.	6,86-7,38	C	11	6,66-7,66	C	11
imin.	8,55	S	2	8,14	S	1
				8,16	S	1
fenol	12,77	S	1	-		
	12,88	S	1	-		

S= singulete; C= señal compleja. ( $\delta$ )

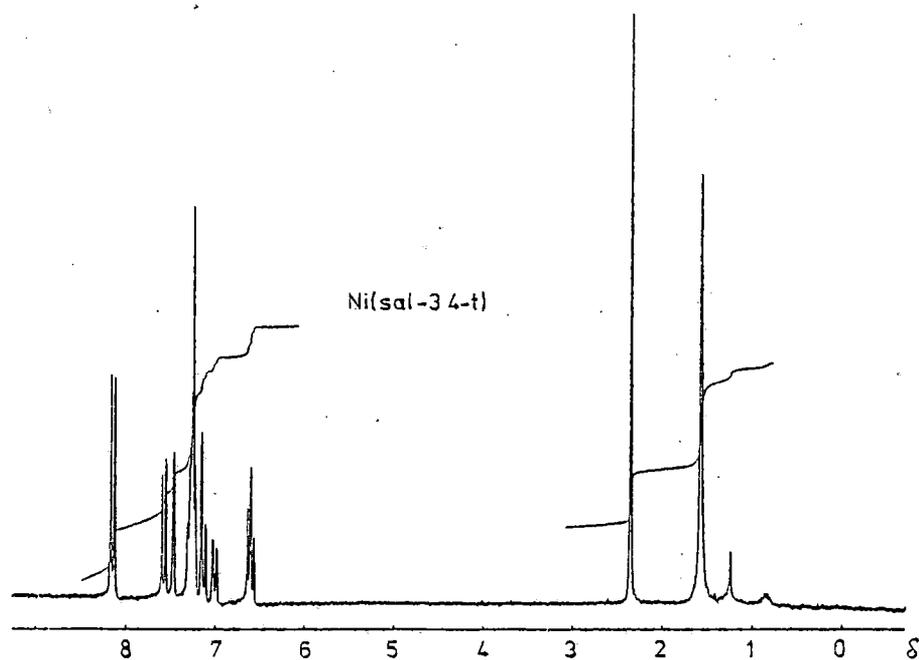


Fig.II.5.2.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del complejo Ni(sal-3,4-t) en disolución de  $\text{DCCl}_3$ .

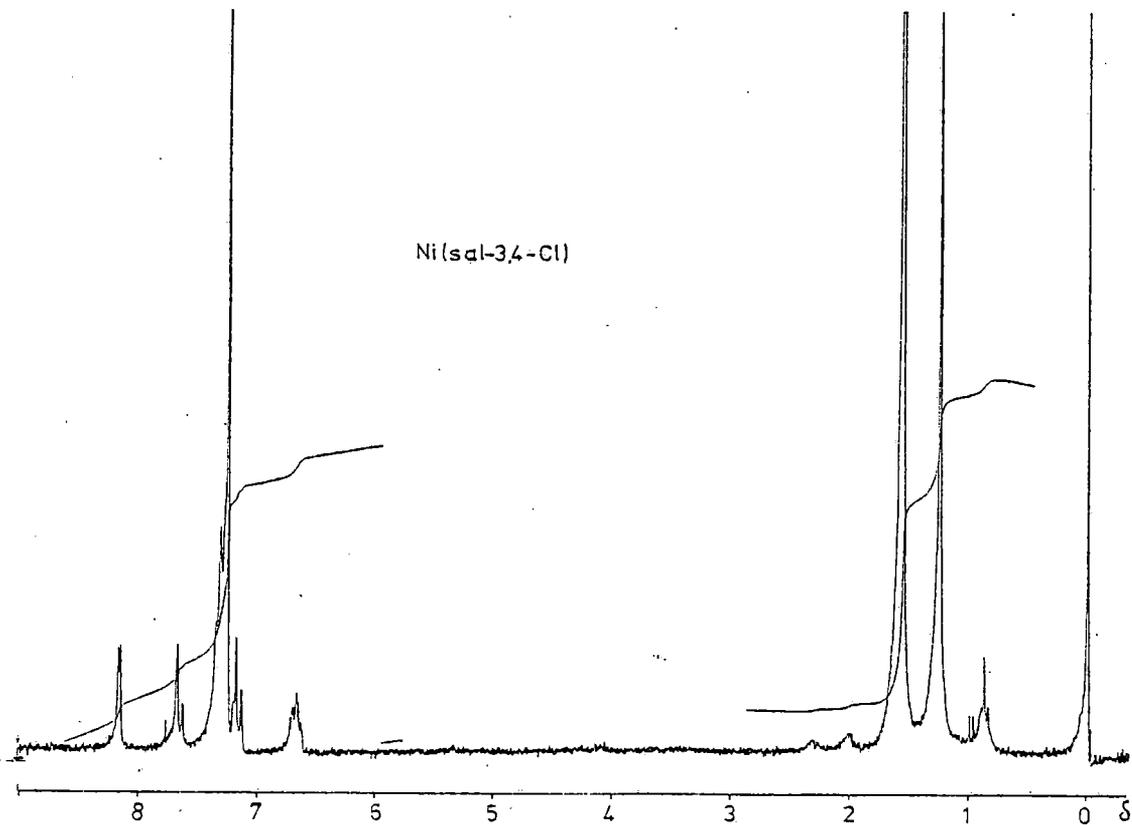


Fig.II.5.3.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del complejo Ni(sal-3,4-Cl) en disolución de  $\text{DCCl}_3$ .

## II.6.- ESPECTROS DE MASAS

Con objeto de confirmar los iones moleculares de los complejos Cu(sal-3,4-t), Ni(sal-3,4-t), Cu(sal-3,4-Cl) y Ni(sal-3,4-Cl) hemos realizado los espectros de masas, Fig.II.6.1-4. Se ha realizado, también, un análisis de alta resolución para confirmar los iones moleculares (Tabla II.6.1).

En los cuatro espectros de masas (Fig.II.6.1-4) se puede observar que el ion molecular es la especie más abundante, con diferencia sobre los fragmentos, lo que da una idea de la gran estabilidad de estos complejos.

Al objeto de realizar un estudio comparativo se llevaron a cabo los espectros de masas de los complejos Ni(salen), Ni(sal-o-fen), Cu(salen) y Cu(sal-o-fen). En la Tabla II.6.5 se muestran los datos más significativos. Excepto para el Cu(salen), en todos los demás complejos se puede observar que el pico correspondiente al ión molecular tiene una intensidad relativa del 100%, para el compuesto formado por el isótopo más abundante del metal.

Tabla II.6.1.

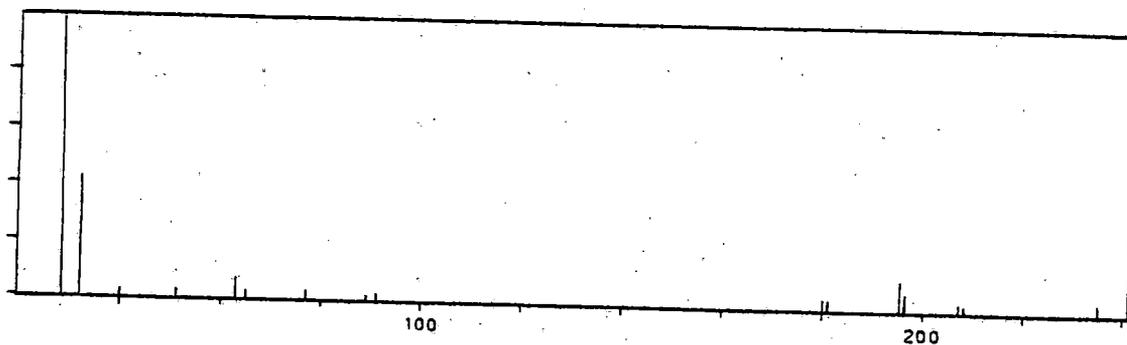
compuesto	m/e exp.	m/e teor	composición						I/Io
			C	H	N	O	M	Cl	
Ni(sal-3,4-t)	386.0565	386.0563	21	16	2	2	1		100%
Ni(sal-3,4-Cl)	406.0031	406.0031	20	13	2	2	1	1	100%
Cu(sal-3,4-t)	391.0542	391.0508	21	16	2	2	1		100%
Cu(sal-3,4-Cl)	411.0000	410.9962	20	13	2	2	1	1	100%

M= Cu o Ni; I/Io= intensidad relativa.

Tabla II.6.2.-

Complejo	m/e	i.r.	isotopo más abundante
Ni(sal-3,4-t)	386	100,00	58
	388	60,00	60
Ni(salen)	324	100,00	58
	326	60,00	60
Ni(sal-o-fen)	372	100,00	58
	374	50,00	60
Cu(sal-3,4-t)	391	100,00	63
	393	60,00	65
Cu(salen)	329	47,00	63
	331	22,00	65
Cu(sal-o-fen)	377	100,00	63
	379	60,00	65

i.r.= intensidad relativa.



Cu(sal-3,4-t)

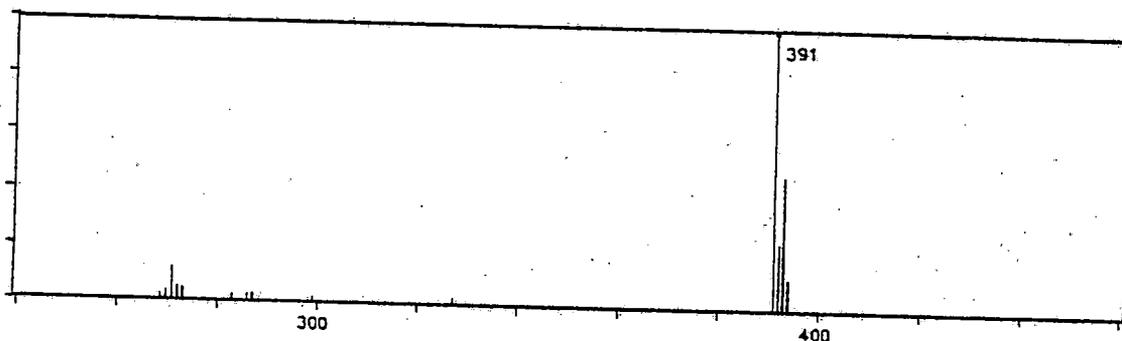
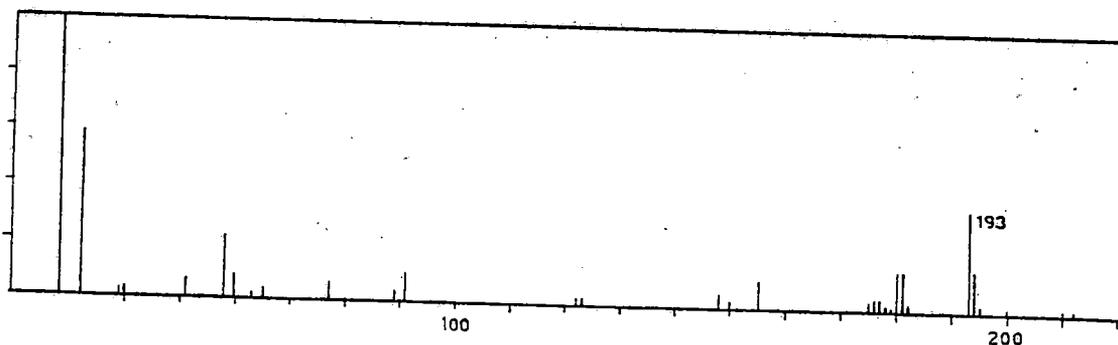


Fig.II.6.1.- Espectro de masas del complejo Cu(sal-3,4-t).



Ni(sal-3,4-t)

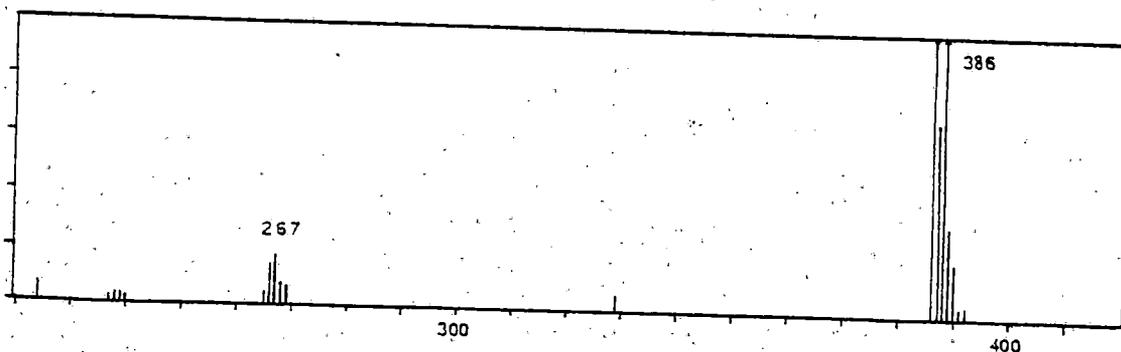
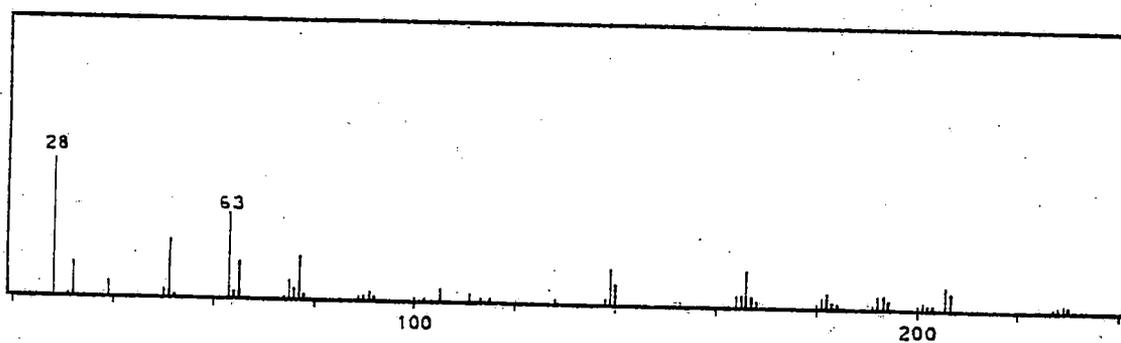


Fig.II.6.2.- Espectro de masas del complejo Ni(sal-3,4-t).



Complejo Cu(sal-3,4-Cl)

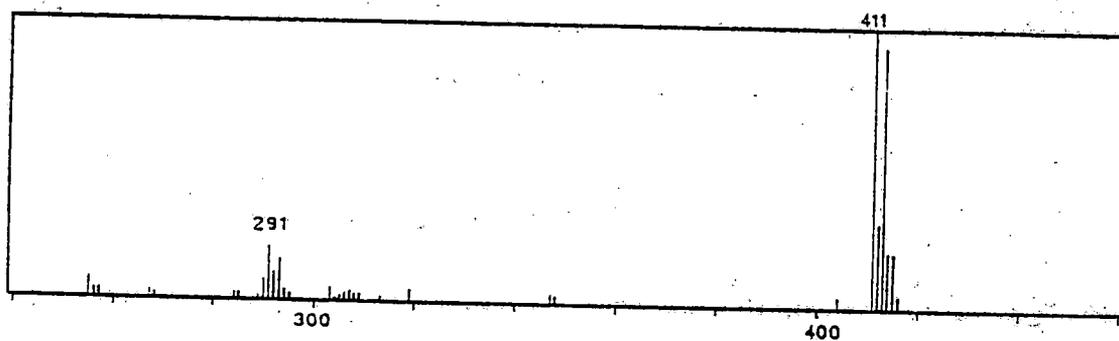
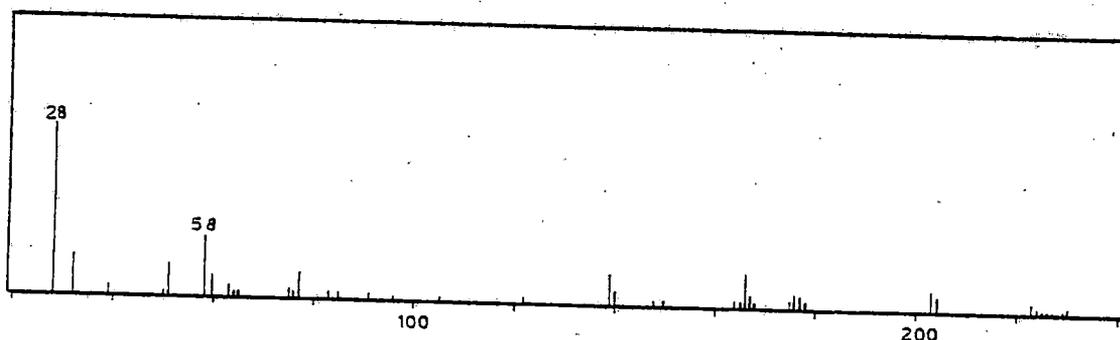


Fig.II.6.3.- Espectro de masas del complejo Cu(sal-3,4-Cl).



Complejo Ni(sal-3,4-Cl)

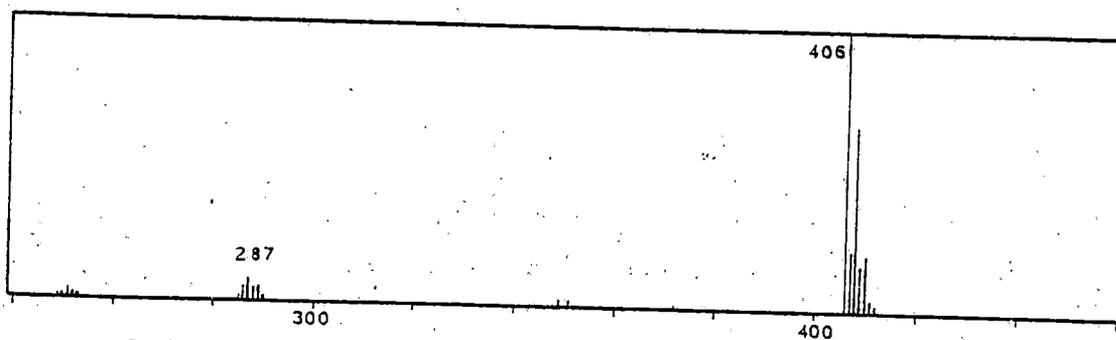


Fig.II.6.4.- Espectro de masas del complejo Ni(sal-3,4-Cl).

## II.7.- DIFRACTOGRAMAS DE R-X EN POLVO.-

Se han realizado los difractogramas en polvo de los complejos  $\text{Cu}(\text{sal-3,4-t})$ ,  $\text{Cu}(\text{sal-3,4-Cl})$ ,  $\text{Ni}(\text{sal-3,4-t})$  y  $\text{Ni}(\text{sal-3,4-Cl})$  en las mismas condiciones que las descritas en la sección I.6. Los compuestos de  $\text{Ni}(\text{II})$  no han podido ser "indexados" posiblemente por tratarse o bien de compuestos con poco grado de cristalinidad o bien por ser mezclas de cristales dimórficos, hecho ya observado en compuestos del tipo estudiados aquí (14).

TABLA II.7.1.-

Datos del difractograma en polvo del complejo Cu(sal-3,4-t).-

d(obs)	d(cal.)	I/I <sub>0</sub>	H	K	L
12.525	12.500	39.1	0	2	0
11.902	11.912	32.2	0	1	$\bar{1}$
9.182	9.187	100.0	0	2	$\bar{1}$
7.102	7.098	45.0	0	3	$\bar{1}$
6.541	6.541	59.9	0	1	$\bar{2}$
5.947	5.947	19.9	0	2	$\bar{2}$
5.231	5.241	18.2	1	0	$\bar{1}$
4.642	4.638	14.7	1	0	1
4.120	4.166	31.9	0	6	0
3.970	3.970	32.6	0	3	$\bar{3}$
3.786	3.786	28.0	1	0	$\bar{3}$
3.550	3.549	18.9	0	6	$\bar{2}$
3.203	3.230	62.5	$\bar{1}$	4	3
3.059	3.060	28.3	0	6	3

Sistema monoclinico.

a = 5.358(5)Å; b = 25.00(2)Å; c = 13.77(1)Å; M = 391.91

$\beta$  = 100.38(8)°; V = 1815Å<sup>3</sup>; Z = 4; dens.(obs) = 1.47 g/cc.

dens.(cal) = 1.43 g/cc.

TABLA II.7.2.-

Datos del difractograma en polvo del complejo Cu(sal-3,4-C1).-

d(obs)	d(cal.)	I/I <sub>0</sub>	H	K	L
12.450	12.422	7.3	0	0	$\bar{1}$
11.263	11.305	100.0	1	0	0
10.335	10.337	31.2	0	1	0
9.478	9.478	18.2	0	1	1
9.240	9.208	11.4	1	1	1
6.306	6.302	11.6	1	1	$\bar{1}$
5.631	5.629	37.1	1	$\bar{1}$	1
5.073	5.072	9.0	2	1	2
4.603	4.604	11.0	2	2	2
4.462	4.461	9.9	1	1	3
4.116	4.116	12.7	1	2	3
3.885	3.886	9.2	2	2	3
3.564	3.571	10.8	2	$\bar{1}$	2
3.457	3.458	10.5	1	2	$\bar{2}$
3.325	3.325	10.5	$\bar{2}$	2	1
3.240	3.239	18.7	$\bar{3}$	1	0

Sistema Triclínico.

a= 12.26(2)Å; b= 11.65(2)Å; c=13.47(1)Å;

$\alpha$ = 68.59(7) ;  $\beta$ = 75.28(1) ;  $\gamma$ =68.59(1) ;

V= 1652 Å<sup>3</sup> ; Z=4; M= 412.32; dens.(obs)= 1.66 g/cc.

dens.(cal)= 1.66 "

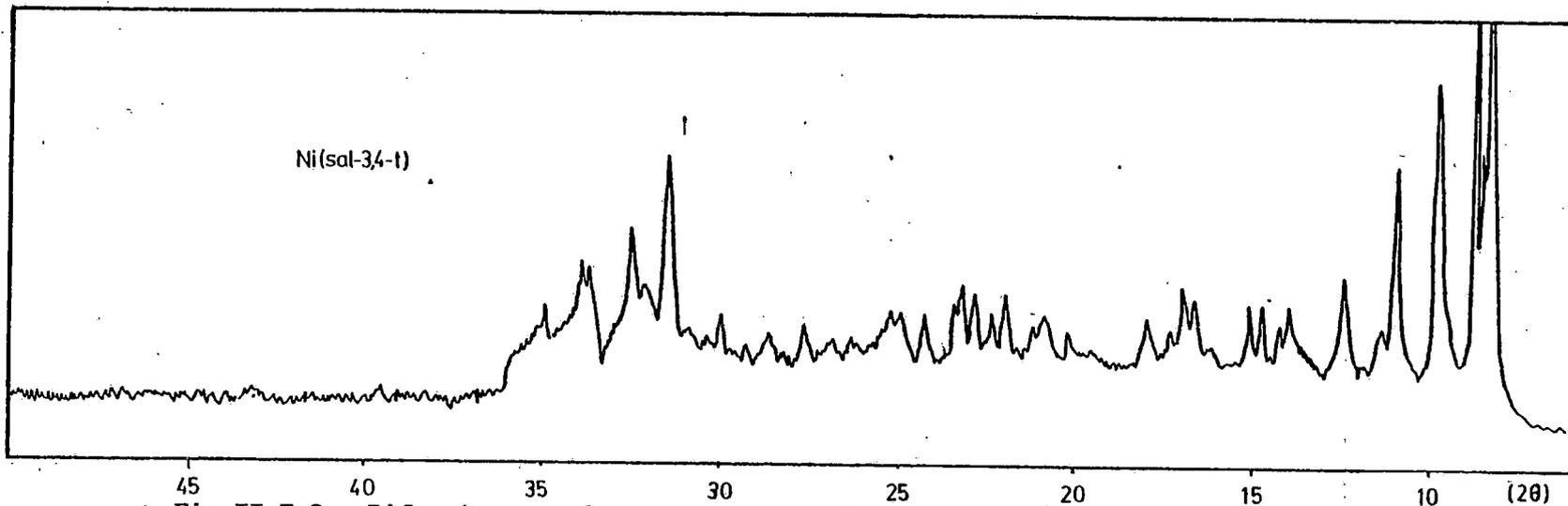


Fig.II.7.3.- Difractograma de R-X en polvo del complejo Ni(sal-3,4-t).-

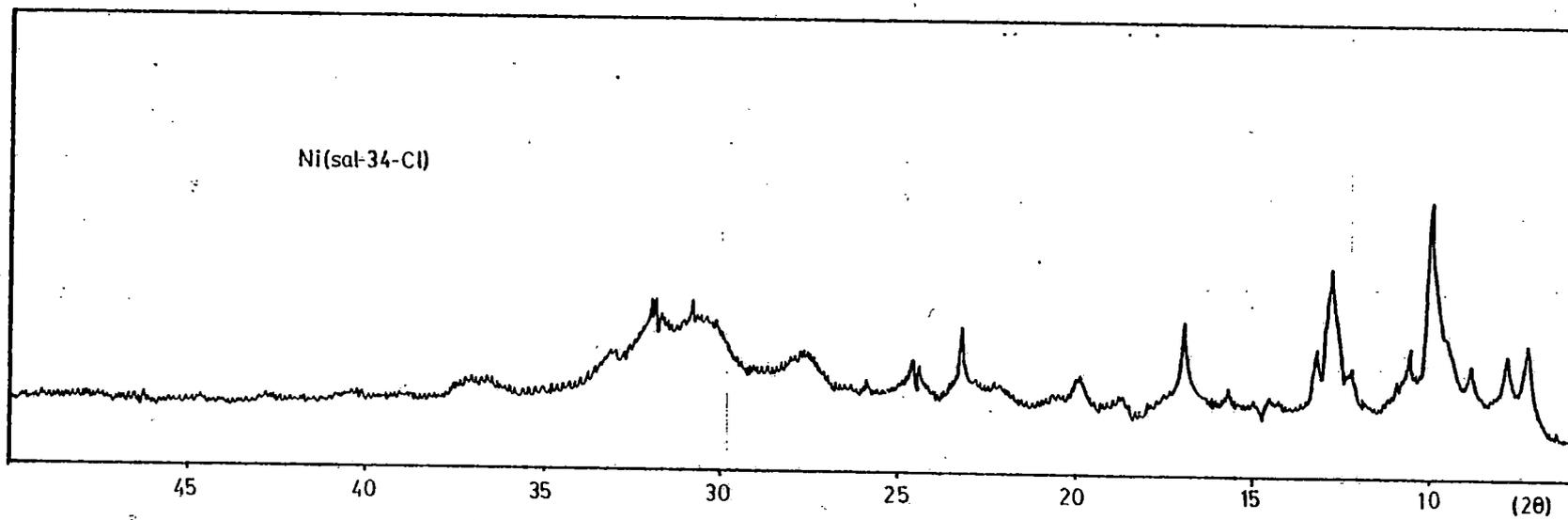


Fig.II.7.4.- Difractograma de R-X en polvo del complejo Ni(sal-3,4-Cl).-

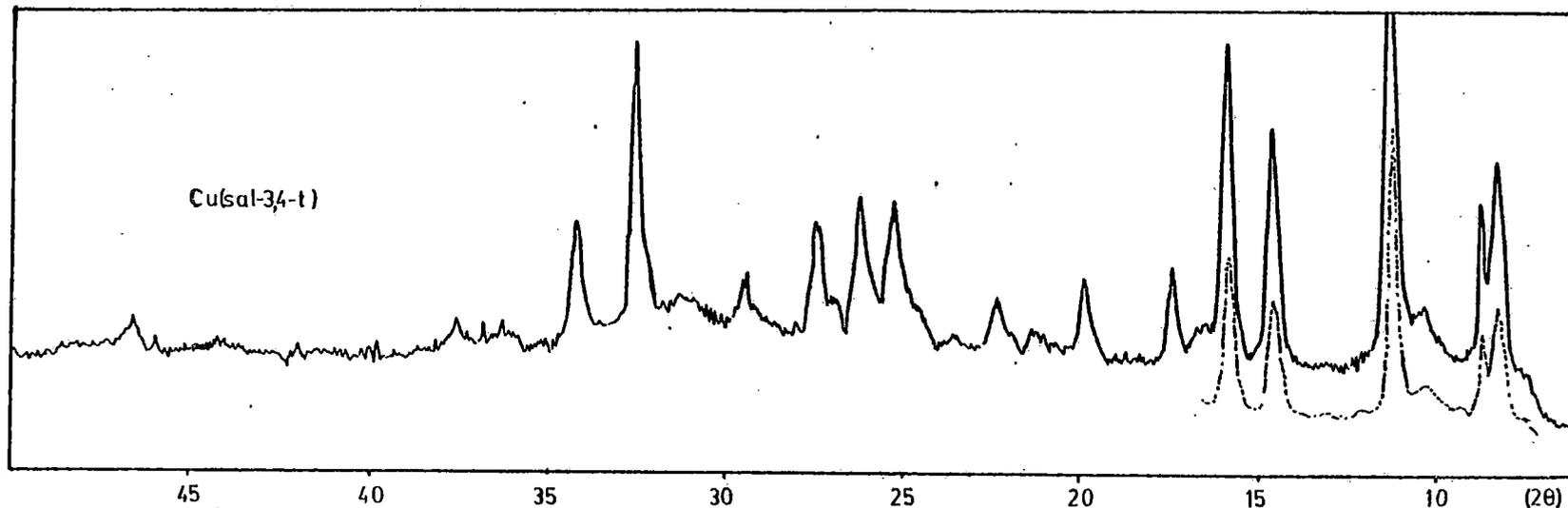


Fig.II.7.1.- Difractograma de R-X en polvo del complejo Cu(sal-3,4-t).-

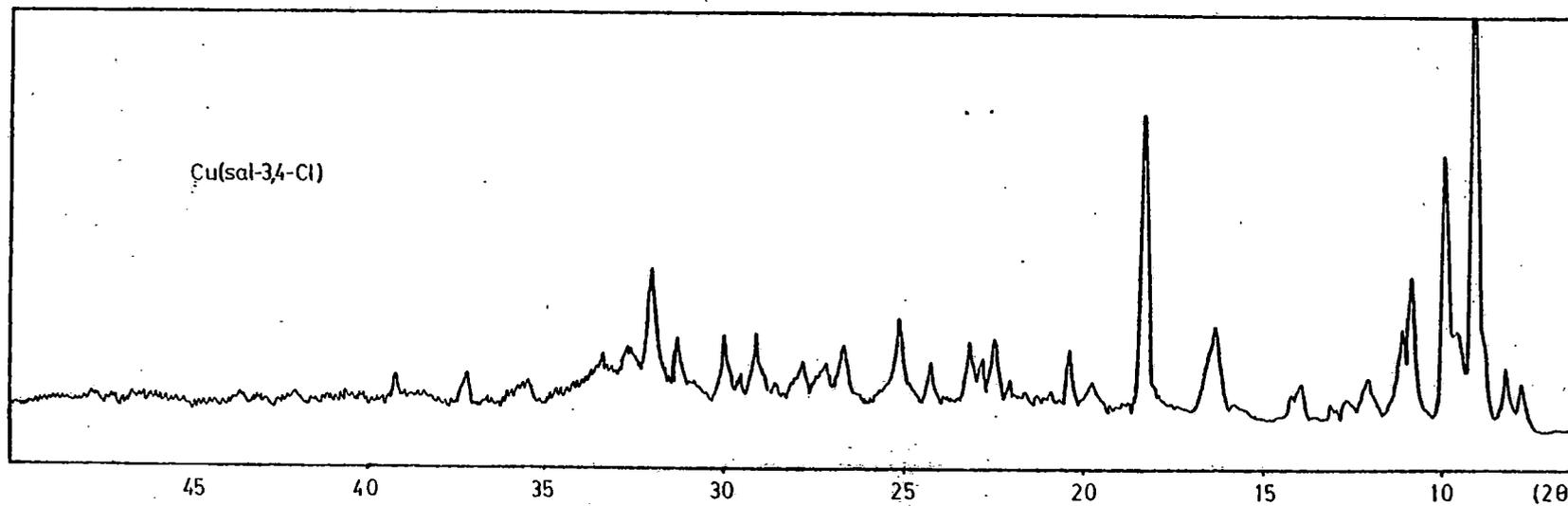


Fig.II.7.2.- Difractograma de R-X en polvo del complejo Cu(sal-3,4-Cl).-

## II.8 BIBLIOGRAFIA CAPITULO II.-

- (1) Sawodny, W; Grunes, R.; Inorg.Chim.Acta, 70, 247 (1983).
- (2) Pfeiffer, P.; Angew.Chem., 53, 93 (1940).
- (3) Curtis, N.F.; J.Chem.Soc., 4409 (1960); ibid. 924 (1965);  
Curtis, N.F.; House, D.A.; Chem.Ind., 42, 1708 (1961).
- (4) Busch, D.H.; Taylor, L.T.; Vergéz, S.C.; J.Am.Chem.Soc., 88,  
3170 (1966); Busch, D.H.; Taylor, L.T.; ibid. 91, 2122 (1969);  
Busch, D.H.; Taylor, L.T.; Kovacic, V.; Inorg.Chem., 8, 1366  
(1969).
- (5) Mederos, A.; Manrique, F.G.; Medina, A.; Anales de Química,  
76, 33 (1980).
- (6) Medina, A.; Tesis Doctoral, Universidad La Laguna, 1979.  
Manrique, F.G.; Tesis Doctoral, Univers. La Laguna, 1977.
- (7) Grubber, S.J.; Harris, C.M. y Sinn, E.;  
J.Inorg.Nucl.Chem., 30, 1805 (1968).
- (8) Faniran, J.A.; Patel, K.S.; Bailar, J.Inorg.Nucl.Chem., 36,  
1547 (1974).
- (9) Patel, M.N.; Patel, C.B.; Patel, R.P.; J.Inorg.Nucl.Chem., 36,  
3868 (1974).
- (10) Mohapatra, B.K.; Gurus, S.; Ibid., 40, 1178 (1978).
- (11) Akbar, M.; Teoh, S.G.; Ibid., 41, 809 (1979).
- (12) Kovacic, J.E.; Spectrochim. Acta, 23A, 183 (1967).

- (13) Percy, G.C.; Thornton, C.A.; J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3357 (1972)
- (14) Nardin, G.; Pahor, N.B.; Calligaris, M.; Delise, P.; Dodic, G.; Randaccio, L.; J.C.S. Dalton, 2478 (1976).
- (15) Hill, Rickard, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 2029 (1978).
- (16) Archer, R.D.; Day, R.O.; Illingsworth, M.L.; Inorg. Chem., 18, 2908 (1979).
- (17) Fenton, D.E.; Vidali, M.; Vigato, P.A.; Casellato, G.; Gayda, S.E.; Chem. Soc. rev., 199, 8 (1979).
- (18) Sawodny, W.; Riederer, M.; Urban, E.; Inorg. Chim. Acta, 29, 63 (1978).
- (19) Nakamoto, K.; "Infrared spectra and coordination compounds". John Wiley and Sons. New York, III Ed., 1978.
- (20) Adams, D.M.; "Metal-ligand and related vibrations". Edwards Arnold. Londres, 1967. pg. 268.
- (21) Newport Instrument, Instrucciones de la balanza de Guoy.
- (22) Hatfield, W.E.; Crawford, V.H.; Drake, R.F.; Carlisle, G.D.; Simpson, G.D.; Inorg. Chem., 14, 217 (1975).
- (23) Sacconi, L.; Ciampolini, M.; Speroni, G.P.; J. Am. Chem. Soc. 87, 3102 (1965).
- (24) Barefield, E.K.; Bush, D.H.; Nelson, S.M.; Quart. Rev. Chem. Soc., 22, 457 (1968).
- (25) Sacconi, L.; Ciampolini, M.; Speroni, C.P.; Inorg. Chem., 4, 1116 (1965).
- (26) Ciampolini, M.; Nardi, N.; Inorg. Chem., 5, 41 (1966).
- (27) Mabbs, F.E.; Machin, D.J.; "Magnetism and Transition Metal Complexes". Chapman and hall, Londres (1973), Pg. 20
- (28) Mederos, A.; Manrique, F.G.; Medina, A.; Anales de Química, 76, 37 (1980).

- (29) Ballhausen, C.J.; *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 665 (1956).
- (30) Maki, G.J.; *Chem. Phys.*, **28**, 651 (1958).
- (31) Hatfield, W.E.; Piper, T.S.; *Inorg. Chem.*, **3**, 841 (1964).
- (32) Sacconi, L.; Ciampolini, M.; *J. Chem. Soc.*, 2761 (1961).
- (33) Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry", Interciencia, Wiley and Sons. III edición, N.Y. (1972); pg. 896-897
- (34) Purcell, C.F.; Kotz, J.C.; "Química Inorgánica". Edit. Reverté, Barcelona (1979), pg. 690-691.
- (35) Purcell, C.F.; Kotz, J.C., *ibid.* pg. 690-691.
- (36) Lever, A.B.P.; "Inorganic Electronic Spectroscopy", Edit. Elsevier, Amsterdam (1968). pg. 343-345.
- (37) Everett, G.M., Jr.; Hoyt, W.C.; *Inorg. Chem.*, **8**, 2013 (1969).
- (38) Willis, J.B.; Mellor, D.P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1237 (1947)
- (39) Clark, H.C.; Odell, A.L.; *J. Chem. Soc.*, 3431 (1955).
- (40) Holm, R.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5632 (1960).
- (41) Maki, G.; *J. Chem. Phys.*, **29**, 162 (1958); *ibid.* 1129 (1958).
- (42) Archer, R.D., *Inorg. Chem.*, **2**, 292 (1963).
- (43) Ballhausen, C.J.; Gray, H.B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963).
- (44) Crawford, S.M.; *Spectrochim. Acta*, **19**, 255 (1963).
- (45) Lever, A.B.P.; "Inorganic Electronic Spectroscopy", Ed. Elsevier, Amsterdam, 1968, pag. 333.
- (46) Gruber, S.J.; Harris, C.M.; Sinn, E.; *Inorg. Chem.*, **7**, 268 (1968)
- (47) Mederos, A.; Manrique, F.G.; Medina, A.; *Anales de Química*, **79B**, 377 (1982).
- (48) Sacconi, L.; Ciampolini, M.; Campigli, V.; *Inorg. Chem.*, **4**, 407 (1965).
- (49) Bear, C.A.; Waters, J.M.; Waters, T.N.;

- J.Chem.Soc.(A) 2494, (1970).
- (50) Braithwaite, A.C.; Waters, T.N.; Wright, P.E.; J.Inorg.Nucl. Chem., 37, 1669 (1975).
- (51) Sheat, S.V.; Waters, T.N.; J.Inorg.Nucl.Chem., 26, 1221 (1964).
- (52) Waters, T.N.; Wright, P.E.; J.Inorg.Nucl.Chem., 33, 359 (1975).
- (53) Braithwaite, A.C.; Waters, T.N.; J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 3223
- (54) Lewis, J.; Walton, R.A.; J.Chem.Soc.(A), 1559 (1966).
- (55) Simon, W.; Clerc, T.; Presct, E.; Seibl, J.; "Tablas de elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos". Ed. Alhambra, Col.Vertix, 44. Madrid (1980). pg.176.

C A P I T U L O   I I I

### III.1.- OBTENCION Y PROPIEDADES DE LA BASE DE SCHIFF AACEN.-

Se ha sintetizado, por primera vez, la base de Schiff Aacen mediante la condensación de la etilendiamina y el 4-metil-2-acetoacetilfenol, al objeto de estudiar su utilización como ligando macroacíclico dinucleante (1) en compuestos de coordinación con cationes divalentes de metales de transición.

La obtención del ligando requiere una serie de síntesis sucesivas que se esquematizan en el cuadro de la página siguiente. Se procede como sigue:

**Etapas 1:** Consiste en la obtención del éster (acetato de p-tolil) a partir del p-cresol.

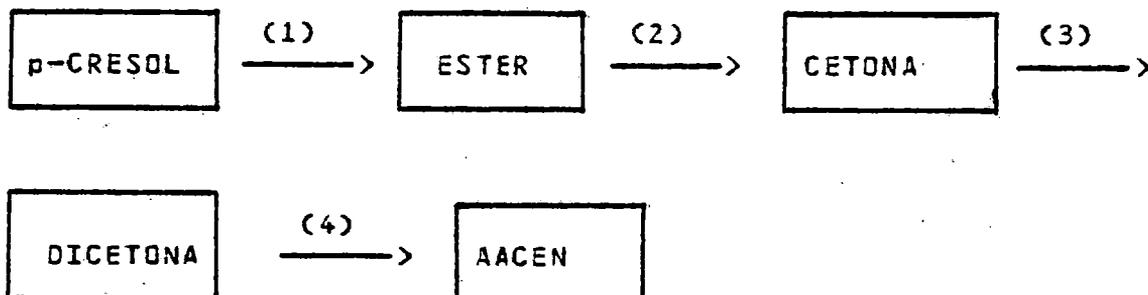
**Etapas 2:** Se sintetiza la cetona (5-metil-2-hidroxiacetofenona).

**Etapas 3:** A partir de la cetona se obtiene la dicetona (4-metil-2-aceto-acetilfenol).

**Etapas 4:** Por último se obtiene el ligando Aacen.

Describimos, a continuación, las síntesis de todas las etapas sucesivas con la idea de tenerlas recopiladas, indicando en cada caso la fuente bibliográfica.

## Esquema de síntesis



Nota:(1) Esterificación,(2) Reacción de Fries,(3) Reacción de Kostaneski-Robinson,y(4) Condensación de Schiff.

---

### III.1.1 Acetato de p-tolil (éster)

" En un balón de un litro se disuelven 54 gr.(0.5 mol) de p-cresol en 320 ml. de NaOH al 10%(0.8 mol). Se añaden unos 350 gr. de hielo troceado y, una vez enfriada la mezcla, se vierten 60 ml.(0.64 mol) de anhídrido acético agitándose vigorosamente durante 5 minutos. Se vierte la emulsión resultante en un embudo de decantación, y se añaden alrededor de 20 ml. de tetracloruro de carbono, para facilitar la separación de las dos capas, se agita de nuevo y se deja reposar. Se recoge la capa inferior que contiene el éster y se lava con una disolución al 5% de carbonato sódico (o una saturada de bicarbonato sódico), hasta que cesa la efervescencia. Se decanta y se recoge la capa inferior; se seca sobre cloruro cálcico, se filtra y se destila ( 210-212 C)." (2).

### III.1.2 5-metil-2-hidroxiacetofenona (cetona)

" En un matraz de dos bocas, conectado con un termómetro y un condensador de reflujo, se colocan 37,5 gr.(0.25mol) de acetato de p-tolil y 40.0 gr.(0.44mol) de cloruro de aluminio anhidro. Los reactivos se mezclan por agitación y el frasco se coloca en un baño de aceite a 90 C. Después de que la mezcla funde se calienta rápidamente hasta unos 120C (no es conveniente que la temperatura supere los 140C) y se mantiene así durante 15 minutos.

Se separa del baño el balón y se deja enfriar a temperatura ambiente. A continuación se añaden unos 250gr de hielo troceado y 100 ml. de HCl(35%). Una vez formada la suspensión se filtra, se disuelve en éter y se extrae con una disolución de NaOH al 10%. El producto precipita por acidificación de la disolución acuosa, en un baño de hielo y sal. La forma más adecuada de purificación que se encontró fue repetir varias veces el último proceso; es decir, se disuelve en éter, se extrae con sosa y se reprecipita por acidificación. Se recristaliza disolviéndole en etanol y después se le añade un volumen igual de agua. Funde a 46C."(3)

Un amplio estudio sobre este tipo de reacciones (reacciones de Fries), y los posibles mecanismos de las mismas, ha sido desarrollado por A. H. Blatt, el cual expone la influencia de distintos factores como, la temperatura, el disolvente, la relación molar éster/ $AlCl_3$ , los sustituyentes, etc.(3)

### III.1.3 4-metil-2-acetoacetilfenol(aac) (dicetona): Reacción de Kostaneski-Robinson

" En un matraz de medio litro, conectado a un refrigerante a reflujo, se colocan 8 gr.(0.2mol) de sodio finamente dividido y 110ml. de acetato de etilo (libre de etanol) y, a continuación, se añaden 20gr. de 4-metil-2-hidroxiacetofenona. Cuando la vigorosa reacción cesa(algunas veces es necesario calentar para iniciar la reacción) se calienta la mezcla al baño María durante media o una hora , dependiendo de que el sodio metálico se haya consumido o no. Se deja enfriar, se añade hielo troceado y se agita fuertemente hasta que la emulsión se transforma en un sólido amarillo. Se filtra, se lava con agua fría-hielo y después con éter frío. La sal sódica amarilla (que se oxida al aire en unas horas) se disuelve, inmediatamente, en 25 ml. de ácido acético glacial, se añaden unos 20 ml. de agua y se forma un aceite que solidifica rápidamente. No es adecuado añadir un volumen mucho mayor de agua puesto que puede redisolverse. Se recristaliza en éter de petróleo 80-100C. Cristaliza en prismas planos y largos. Punto de fusión 95-96C."(4)

### III.1.4 N,N',etilenbis-[1'-metil-3'-oxo-3'-(2''-hidroxi-5''-metilfenil)]propenil (aacen).-

" En un matraz de 100 ml., conectado a un refrigerante de agua, se colocan 1,92 gr.(0.01mol) de Aac disueltos en 50

ml. de etanol y se añaden, gota a gota, 0.33ml.(0.005 mol) de etilendiamina. La disolución, que se vuelve amarillosa, se refluxa durante media hora, se trasvasa a un cristizador y se filtra transcurridos dos o tres días. Se recristaliza en cloroformo." (5)

### III.1.5 ANALISIS ELEMENTAL

La Tabla III.1.1 da los valores teóricos y experimentales del análisis elemental para C,H y N de la base de Schiff Aacen. Se observa que los valores experimentales están en buena concordancia con los teóricos para un compuesto de fórmula empírica C H N O y un peso molecular de 408.47.

Tabla III.1.1

Valores	Carbono	Hidrógeno	Nitrógeno
Teóricos	70.57	6.96	6.86
Experimental	70.34	7.02	6.68

### III.1.6 PROPIEDADES

El ligando Aacen es un sólido policristalino de color amarillo. En general, es muy poco soluble en los disolventes orgánicos usuales. En etanol y en ciclohexano la solubilidad

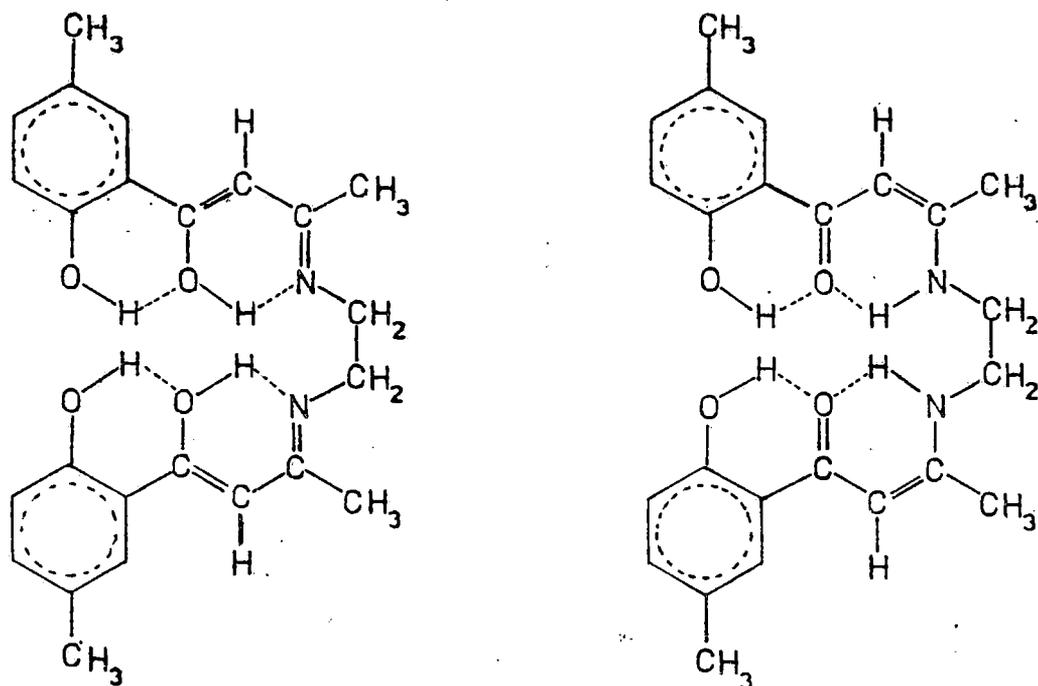
es menor que 0.001 moles/litro. En cloroformo es soluble. En benceno, la solubilidad, es del mismo orden que en cloroformo. En agua es absolutamente insoluble.

Funde con descomposición a 240-246 C.

### III.2.- ESPECTROS INFRARROJOS DEL LIGANDO Aacen

Se ha efectuado un estudio estructural, en estado sólido, a partir del espectro IR del ligando Aacen en pastillas de KBr, entre  $4000\text{cm}^{-1}$  y  $600\text{cm}^{-1}$  (Fig.III.2.4).

Se realizó, también, el espectro Ir en KBr del ligando deuterado, con la finalidad de observar los desplazamientos a que dan lugar las bandas de vibración de los enlaces C-H.



Estructura "A"

Estructura "B"

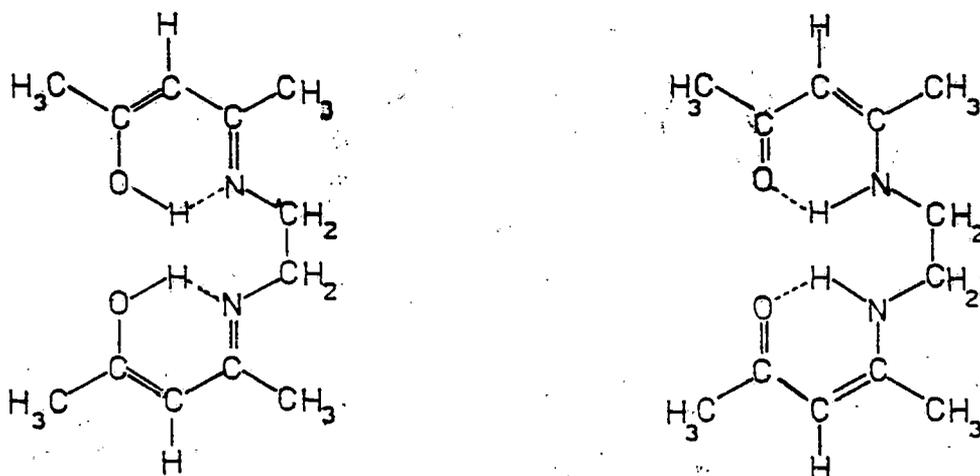
Fig.III.2.1.- Ligando Aacen: equilibrio tautomérico.

### III.2.1.- Discusión y asignación de las bandas.-

La Fig.III.2.4 suministra los datos experimentales y la Fig.III.2.1 las estructuras propuestas, en primera aproximación, en que basamos la discusión. Hemos dividido el espectro en distintas regiones para simplificar el estudio.

#### Región $4000-1800\text{cm}^{-1}$ .-

Cuando un grupo OH se encuentra libre, la vibración de tensión aparece próximo a  $3600\text{cm}^{-1}$  ( $3650-3590$ ) (6), pero si se forma enlace de hidrógeno intramolecular la frecuencia de vibración disminuye ( $3200-2500\text{cm}^{-1}$ ) y la banda se ensancha, como se ha discutido en trabajos anteriores realizados en este Departamento(5). En algunos casos es difícil de reconocer debido a su amplitud y baja intensidad(6).



estructura "I"

estructura "II"

Fig.III.2.2.- Equilibrio Tautomérico del ligando acacen.

Ueno y Martell, en ligandos derivados de la base de Schiff acacen, asignan la banda ancha entre 2500 y 3200cm a la vibración de tensión del enlace O-H, puesto que la vibración de tensión del enlace N-H es demasiado débil(7).

Estos mismos autores tienen en cuenta el posible equilibrio tautomérico entre las estructuras "I" y "II" de la Fig.III.2.2, que son las más importantes en esta clase de ligandos. El sistema de anillos de seis miembros conteniendo el enlace de hidrógeno presenta una considerable estabilización por el sistema de doble conjugación, como en los casos de las  $\beta$ -dicetonas. Debido a la deslocalización electrónica en estos anillos la estructura debe ser plana. Sin embargo, ambos sistemas deslocalizados no tienen porque estar en un mismo plano, debido a impedimentos estéricos y repulsiones electrostáticas de los grupos O---H-N ( $\delta$  O-H---N). Consecuentemente, la estructura de la molécula debe tener rotación a lo largo del enlace Carbono-Carbono de la etilendiamina, proposición que ha sido confirmada por medidas de momentos dipolares(7). Sin embargo, en complejos metálicos, ambos anillos están fijados al metal y por tanto se pierde la libre rotación através del enlace C-C (7).

La frecuencia de vibración de tensión del enlace C-H en compuestos aromáticos origina absorciones por encima de 3000cm, mientras que en cadena abierta se presentan por debajo de esta frecuencia. Estas bandas aparecen a menudo oscurecidas y solapadas con la banda ancha de la vibración de tensión de los C-H, como hemos encontrado en otros compuestos de este tipo (5).

Uenc y Martell responsabilizan las bandas entre 2800 y 3000 $\text{cm}^{-1}$  a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H en los grupos  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ , sin realizar asignaciones concretas(7).

El espectro IR, muestra una banda ancha y muy débil entre 2500 y 3200 $\text{cm}^{-1}$ , que nosotros asignamos a la vibración de tensión del enlace O-H, cuando hay enlaces de hidrógeno intramoleculares, pero no nos permite discernir entre las estructuras "A" Y "B" de la Fig.III.2.1.

Por otra parte, los picos de baja intensidad, a 3030, 2920 y 2880 $\text{cm}^{-1}$ , que aparecen solapadas con la banda ancha 2500-3200 $\text{cm}^{-1}$ , las asignamos a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H, tanto saturados como no saturados.

#### **Región 1800-1400 $\text{cm}^{-1}$ -**

Esta es la zona del espectro donde se producen las fuertes absorciones correspondientes a las vibraciones de tensión de los dobles enlaces (C=C, C=O y C=N), pero existen aparentes contradicciones bibliográficas en la asignación de las mismas (5). Estas contradicciones aparentes son de esperar si tenemos en cuenta que las frecuencias de vibración de tensión de estos grupos se ven afectadas en gran medida por los sustituyentes y, aún más, por la posible conjugación que involucra dichos enlaces através de puentes de hidrógeno.

Es obvio, que el hecho de que predomine la estructura "A" sobre "B" ó, viceversa, (Fig.III.2.1) influye en las frecuencias de vibración de los enlaces Carbono-Oxígeno y Carbono-Nitrógeno, puesto que en la estructura "B" el enlace

Carbono-Nitrógeno es un enlace fundamentalmente sencillo y la fuerza de enlace es menor que en la "A", en la cual es fundamentalmente un enlace doble. Para el enlace Carbono-Oxígeno la situación es, justamente, la opuesta. En el caso del ligando Sal-3,4-t (Sección I.2), el problema es muy diferente puesto que sólo admite la estructura "A", dado que la existencia de la estructura "B" supondría la pérdida de la aromaticidad del núcleo salicilidene, mientras que el ligando Aacen si admite, en principio, ambas estructuras.

G.Dudek y E.P.Dudek (8) estudian compuestos derivados de o-acetoacetilfenolimina por espectrometría de RMN y aunque tienen en cuenta el equilibrio imino-amino (Fig.III.2.3) concluyen que la molécula queda correctamente descrita como una  $\beta$ -cetoamina, con el grupo carbonilo unido a dos hidrógenos simultáneamente, a través de sendos puentes de hidrógeno(8).

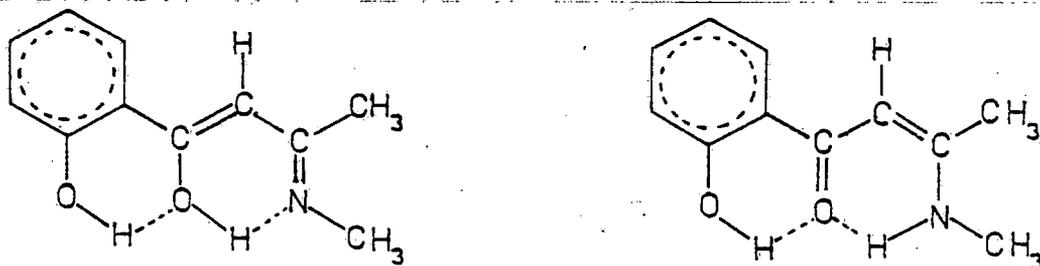


Fig.III.2.3.- Equilibrio tautomérico de o-hidroxi-( $\beta$ -metilamino)crotonofenona.

Por otra parte, cuando predomina la estructura "A" sobre la "B" (Fig.III.2.1) la absorción de la vibración de tensión del enlace Carbono-Nitrógeno debería presentarse cercana a los  $1630\text{cm}^{-1}$ , según se ha discutido en trabajos anteriores realizados en nuestro Departamento por los Drs. Mederos, Manrique y Medina(5). Y cuando predomina la "B" sobre la "A" la vibración de tensión del enlace Carbono-Nitrógeno, debe disminuir su energía y aparecer a frecuencias más bajas (7)(9)(10)(11). Aun cuando, Dudek y Dudek, al realizar un estudio IR de amidas marcándolas con  $^{15}\text{N}$ , concluyen que la banda a  $1630\text{cm}^{-1}$ , en el espectro de la base de Schiff 3-(N-metilacetimidóil)-2-naftol, corresponde al enlace C=N, esto no entra en contradicción con lo expuesto anteriormente, ya que la existencia de la correspondiente estructura "B" para este compuesto supone la ruptura de la aromaticidad(12).

Excluyendo las bandas a  $1580$  y  $1555\text{cm}^{-1}$ , que discutimos más adelante, en esta zona del espectro del ligando Aacen sólo se presenta una banda a  $1605\text{cm}^{-1}$  que asignamos, en función de la discusión anterior, a la vibración de tensión del doble enlace C=O con fuerte asociación intramolecular por puentes de hidrógeno, tanto al oxígeno fenólico como al nitrógeno imínico. Es de destacar, que la intensidad de esta banda es relativamente pequeña, en comparación a la que se presenta cuando el grupo carbonilo se encuentra libre (10).

La vibración de tensión del enlace C=N se presenta alrededor de  $1600\text{cm}^{-1}$ , mientras que la del C-N aparece a  $1230-1030\text{cm}^{-1}$ , en aminas alifáticas, y, en aminas aromáticas, como un doble picc a  $1360-1250\text{cm}^{-1}$  y  $1280-1180\text{cm}^{-1}$ . En nuestro

caso, puesto que la estructura "B" debe ser la predominante (según hemos discutido y se comprueba más tarde por RMN (sección III.3)), la banda debida a la vibración de tensión del enlace carbono-nitrógeno debe presentarse a frecuencias más bajas.

Además de la banda ya comentada a  $3030\text{cm}^{-1}$  los espectros de los compuestos aromáticos se caracterizan por la presencia de dos bandas a  $1600$  y  $1500\text{cm}^{-1}$ , debidas a la vibración de tensión de los enlaces semisaturados C=C (13). En caso de que el anillo se encuentre conjugado con grupos insaturados aparece, por lo general, una tercera banda a  $1580\text{cm}^{-1}$ . Cuando existe conjugación la intensidad de las tres bandas se acrecenta de forma significativa. La conjugación da también lugar a una cuarta banda a  $1450\text{cm}^{-1}$ , que dada su baja intensidad dificulta su localización (14). En el caso de trisustitución asimétrica estas bandas se desplazan hacia frecuencias superiores.

De esta serie de cuatro bandas, la primera y de mayor energía, probablemente, corresponde a la que se observa a  $1615\text{cm}^{-1}$ , que es de intensidad media. Esta asignación es apoyada por el hecho de que esta banda se presenta para el ligando Tryaac, pero no para el tryaap, ya que el primero posee un anillo con trisustitución asimétrica, mientras que el segundo no, como veremos en la sección IV.2.

La segunda debe estar solapada por las intensas absorciones del grupo carbonilo y del enlace C=C vínflico ( $1600-1550\text{cm}^{-1}$ ). La tercera banda (cercana a  $1500\text{cm}^{-1}$ ) es, generalmente, la de mayor intensidad (15) y nosotros la hacemos corresponder con la banda que se presenta a  $1495\text{cm}^{-1}$ . La

cuarta es de difícil localización, aunque podría ser la banda de baja intensidad a  $1450\text{cm}^{-1}$ .

En esta zona del espectro y en ligandos similares al Acacen, Imoto y col. (9), encuentran, además, que la vibración de tensión de los dobles enlaces vinílicos, en los ligandos libres, aparece como dos o tres bandas entre  $1600$  y  $1560\text{cm}^{-1}$ . También apuntan que estas bandas de absorción son desplazadas a frecuencias ligeramente mayores y que disminuye su intensidad en complejos metálicos (9).

En el espectro del ligando Aacen se producen dos bandas a  $1580$  y  $1555\text{cm}^{-1}$ , de gran intensidad (junto con la asignada al grupo carbonilo, son las tres más fuertes del espectro), que nosotros asignamos a la vibración de tensión del doble enlace conjugado  $\text{C}=\text{C}$  y a la vibración del esqueleto de los anillos bencénicos.

#### Región $1400-900\text{cm}^{-1}$ .-

Esta región es conocida como la de la "huella dactilar" y, en general, se presentan muchas bandas, debidas a las vibraciones de flexión de los enlaces  $\text{C}-\text{H}$ . Las bandas de mayor intensidad, en esta región, se presentan a  $1330$ ,  $1280$  y  $1260\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro del ligando Aacen las bandas más importantes que son de esperar corresponden a  $\nu(\text{C}-\text{O})$  fenólico, a  $\nu(\text{N}-\text{C})$  y a la vibración de flexión en el plano del enlace  $\text{O}-\text{H}$ . Es de destacar que la vibración de flexión en el plano del enlace  $\text{N}-\text{H}$ , se presenta a frecuencias mayores y que su

intensidad es muy débil cuando el N está unido a un carbono insaturado, por lo que es difícil de detectar (16)(17).

Al realizar el espectro del ligando Aacen deuterado se observa la desaparición de la banda a  $1260\text{cm}^{-1}$ , presentándose una nueva a  $1030\text{cm}^{-1}$ . La única banda de las tres antes mencionadas que debe presentar un desplazamiento grande, al deuterar, es la correspondiente a la vibración de flexión en el plano del enlace C-H. Por tanto, asignamos la banda a  $1260\text{cm}^{-1}$  a esta vibración de flexión, que se desplaza a  $1030\text{cm}^{-1}$  al deuterar.

En una serie de catorce saliciladiminas, Kovacic (18) asigna la vibración de tensión del enlace C-O(fenólico) en las proximidades de  $1280\text{cm}^{-1}$ . En estos mismos compuestos, posteriormente, Percy y Thornton (19), asignan, a esta vibración, dos bandas próximas a  $1300\text{cm}^{-1}$ , al realizar el estudio con  $^{15}\text{N}$  como marcador. Se basa para ello en que estas dos bandas no sufren ningún desplazamiento al marcar los ligandos. No obstante el hecho de no sufran desplazamiento no indica que correspondan al enlace C-O(fenólico), sólo indican que no corresponde a un enlace C-N.

Por tanto, en acuerdo con Kovacic y con Percy y Thornton y teniendo en cuenta la asignación del C-H y la exclusión del C-N, asignamos la vibración de tensión del C-O(fenólico) a la banda a  $1280\text{cm}^{-1}$ .

La vibración de tensión del enlace Carbono-Nitrógeno se presenta en aminas alifáticas a  $1230-1030\text{cm}^{-1}$ , mientras que en aminas aromáticas se presentan dos bandas: una a frecuencias más altas,  $1360-1250\text{cm}^{-1}$  (fuerte), debida al carácter de doble

enlace del enlace N-C(aromático), y otra a frecuencias menores,  $1280-1180\text{cm}^{-1}$  (débiles) debido al enlace N-C(alifático) (16)(17). En nuestro caso, es de esperar que el enlace carbono-nitrógeno tenga un comportamiento similar al que muestra en las aminas aromáticas; es decir, que se presenten también dos bandas: una del enlace N-C(conjugado), que debe poseer cierto carácter de doble enlace, debido a la conjugación, y otra del enlace N-C(alifático). Esta última debe ser de baja intensidad.

Percy y Thornton (19) asignan a la vibración de tensión del enlace N-C(aril), en salicilaldiminas, a una banda próxima a  $1350\text{cm}^{-1}$ , dado que al realizar el espectro utilizando  $^{15}\text{N}$ , como marcador, esta banda sufre pequeños desplazamientos.

No disponemos de suficientes datos bibliográficos, ni experimentales para asignar la vibración de tensión del enlace carbono-nitrógeno. Además, esta región es muy conflictiva dado que son muchos los modos vibracionales que absorben en la misma.

#### Región $900-600\text{cm}^{-1}$ .-

Existen dos tipos de deformaciones C-H en anillos aromáticos: Las vibraciones de flexión dentro del plano, a  $1275-960\text{cm}^{-1}$ , y fuera del plano por debajo de  $900\text{cm}^{-1}$ , de mayor intensidad. Las de flexión en el plano al presentarse en la región de la huella dactilar y ser de baja intensidad son de difícil localización. Las de flexión fuera del plano, en cambio, son de gran interés, puesto que permiten la evaluación

del número de sustituyentes en los anillos aromáticos. En bencenos 1,2,4 sustituidos es de esperar una banda entre 825 y 805  $\text{cm}^{-1}$  debida a dos protones adyacentes. Aunque debe existir otra, debida al protón aislado (en posición 3), a 885-870, esta es de muy baja intensidad y normalmente no se observa claramente (20)(21)(22).

En el espectro del ligando Aacen se observa una banda, de intensidad relativamente fuerte, a  $819\text{cm}^{-1}$  que asignamos a las vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces C-H de los anillos aromáticos, con sustitución 1,2,4.

En esta zona del espectro se presenta también las bandas debidas a la vibración de flexión fuera del plano de los enlaces O-H. Suelen presentarse por encima de  $650\text{cm}^{-1}$  cuando existe enlace de hidrógeno intramolecular, aumentando la frecuencia de vibración con la fortaleza del enlace de hidrógeno (21).

Apoyándonos en el hecho de que en el ligando deuterado desaparece la banda ancha, de intensidad media, a  $720\text{cm}^{-1}$ , la asignamos a este modo vibracional de los O-H fenólicos. En el espectro del ligando deuterado se encuentra una banda nueva a  $600\text{cm}^{-1}$ , que podría ser asignada a la vibración de flexión fuera del plano del enlace O-C.

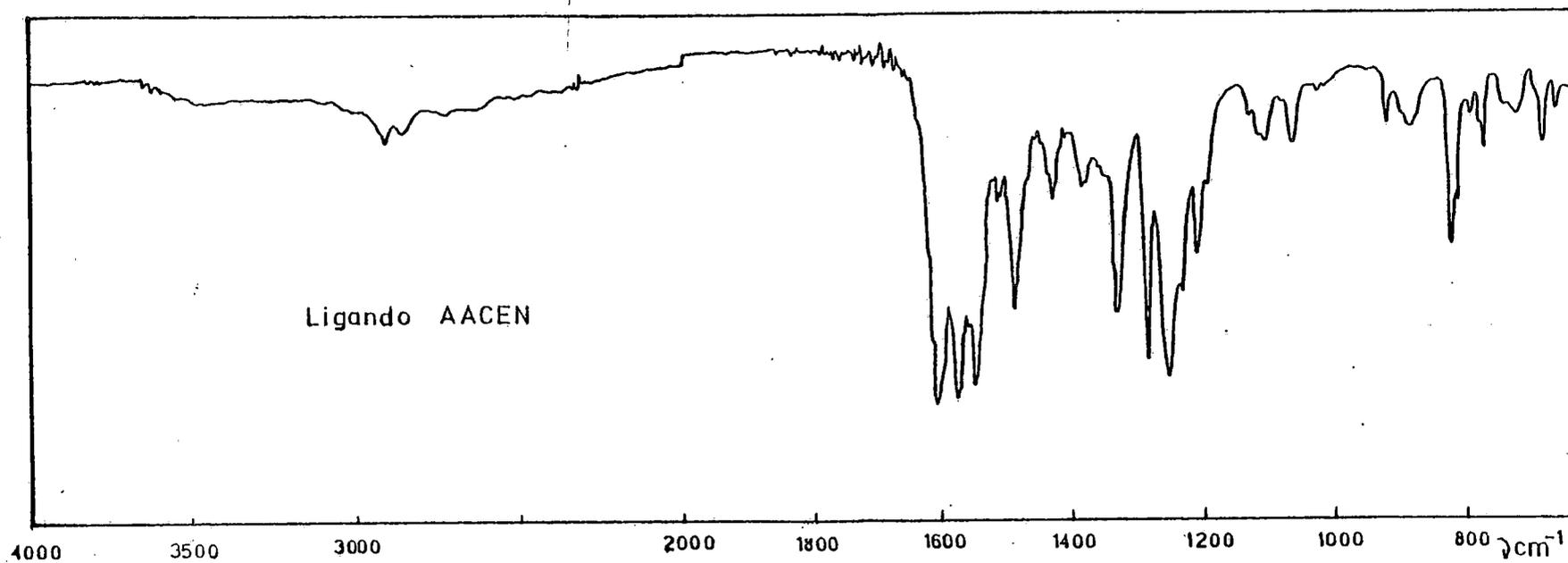


Fig.III.2.4.- Espectro IR del ligando Aacen.

### III.3.- ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Se han realizado varios espectros de RMN  $^1\text{H}$  del ligando Aacen, en diferentes condiciones, con objeto de utilizarlos en la elucidación de su estructura. Un primer espectro, que se representa en la Fig.III.3.2, se realizó en cloroformo deuterado; un segundo espectro fue realizado con esta misma disolución, pero añadiéndole una gota de agua deuterada y agitando fuertemente, con lo cual los protones de los grupos OH

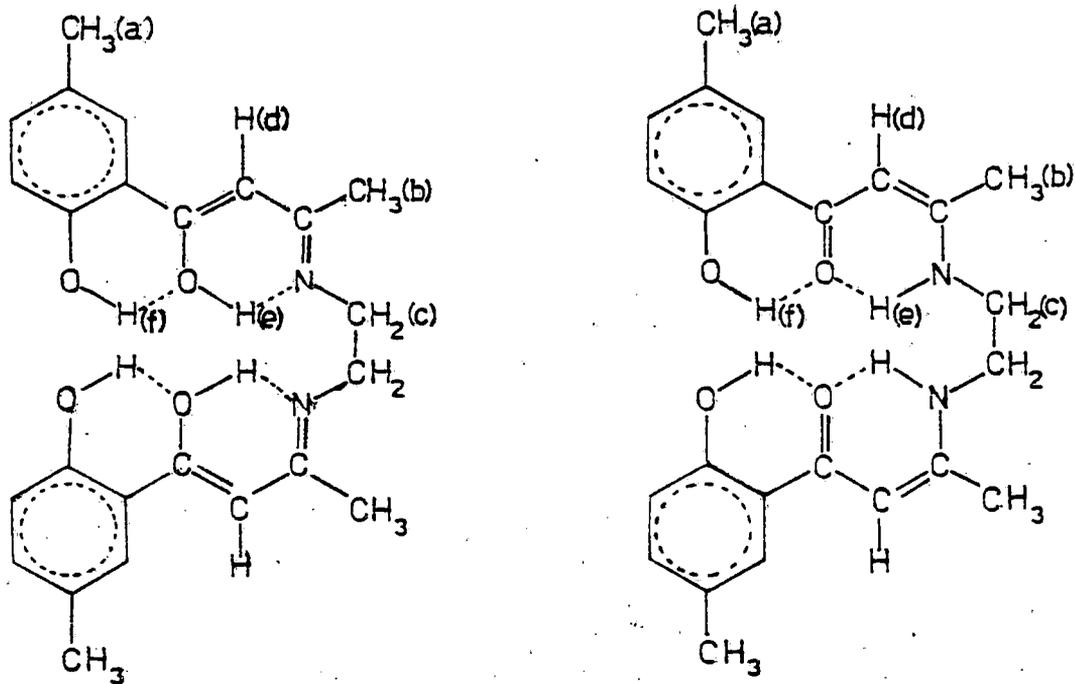


Fig.III.3.1 Ligando Aacen.

son reemplazados por deuterio; y un tercer espectro se llevó a cabo, al día siguiente, dado que los protones correspondientes a los grupos N-H no intercambian tan rápidamente como los de los grupos O-H (14). El segundo y tercer espectro se encuentran representados en las fig. III.3.3 y III.3.4, respectivamente. Posteriormente, se realizó un cuarto espectro del ligando, en cloroformo deuterado, también, pero irradiando a 11,1 $\delta$ . El espectro resultante muestra la señal a 3,60 $\delta$  como un singulete (Fig. III.3.5). En la Tabla III.3.1 se dan las posiciones de las señales en el espectro y el número de protones de cada tipo obtenidos de la curva de integración.

Al objeto de comparar las señales encontradas para el ligando Aacen con las dadas en la bibliografía para compuestos similares, en la Tabla III.3.2 se presentan las asignaciones y número de protones de cada tipo del ligando Aapen (10)(24).

### III.3.1.-Discusión y asignación de las señales.-

La estructura propuesta, en primera aproximación, es la proporcionada por la Fig. III.3.1, en la cual se han subindicado los protones para su mejor identificación. En la siguiente discusión trataremos de averiguar cual es el tautómero predominante de los dos que refleja la Fig. III.3.1.

#### 1) Protones metilo.-

En el ligando hay dos tipos de protones metilo: los sustituidos en el anillo fenólico(Ha) y los del grupo funcional aminocrotonil(Hb).

El ambiente químico de los protones H<sub>b</sub> en los ligandos Aacen y Aapen es el mismo, por lo que es de esperar que aparezca la señal correspondiente exactamente en la misma posición, como un singulete. Así, en el espectro RMN del ligando Aacen se puede observar una señal a 2,06 $\delta$  que coincide con la dada en la Tabla III.3.2 para AAPEN, ligando tomado como referencia(10). Por el contrario, en la base de Schiff obtenida por condensación de o-acetoacetilfenol con 1,2-propanediamina, (AAPPEN), en la cual también existen dos grupos metilo, aparecen dos señales en la misma región, (2,03 y 2,05 $\delta$ ), debido a que tienen distinto ambiente químico (24).

La señal a 2,06 la asignamos, por consiguiente, a los protones metilo (H<sub>b</sub>).

Los protones metilo (H<sub>b</sub>) se presentan a 2,24 $\delta$ , como un singulete, y su curva de integración corresponde a 6 protones, como era de esperar.

#### ii) Protones aromáticos.-

El benceno presenta sólo un singulete a 7,37 $\delta$  procedente de los seis hidrógenos equivalentes, pero cuando existen sustituyentes aparece un multiplete que depende de la naturaleza de los mismos y de su posición en el anillo (25). En el ligando Aacen se presenta una señal compleja a 6,8-7,5 $\delta$ , de intensidad correspondiente a seis protones que asignamos a los protones aromáticos de los anillos bencénicos de la molécula (6.76-7.58 $\delta$  para el ligando AAPPEN(24)). La señal es muy compleja debido a que existen varios multipletes solapados.

### iii) Protones vinílicos.-

Los protones vinílicos resuenan normalmente en la región 4,5-6,5 $\delta$ . El gran desapantallamiento de estos protones se atribuye, principalmente, a la anisotropía del sistema  $\pi$ , más que a un simple efecto inductivo. Estos protones no deben estar muy influenciados por el predominio de una u otra estructura tautomérica (Fig.III.2.1).

La señal a 5,68 $\delta$  la asignamos, por consiguiente, a los dos protones vinílicos de la molécula Aacen. Para el ligando Aapen se presenta a 5,7 $\delta$ .

### iv) Protones amino.-

En compuestos hidroxí- $\beta$ -cetoaminas las señales a 11 $\delta$  ( $\pm 0,05$ ) han sido asignadas a la resonancia de los protones N-H(8)(10)(24). Dudek y Dudek realizan espectros RMN de bases de Schiff de este tipo marcandolas con  $^{15}\text{N}$  concluyendo que el protón esta, fundamentalmente, sobre el átomo de nitrógeno, con un intercambio despreciable hacia el oxígeno (8).

Los protones N-H dan, frecuentemente, típicas bandas anchas, debido a que el  $^{14}\text{N}$  tiene spin nuclear y se comporta como un cuádrupolo eléctrico. Este efecto se denomina "relajación del cuádrupolo" (26). En nuestro caso esta señal aparece mucho más ancha que los demás singuletes del espectro del ligando Aacen, lo cual parece evidenciar que esta señal, a 11,1 $\delta$ , es debida a un protón amino y no a un protón hidroxílico, que da siempre bandas muy agudas(26).

Por lo dicho anteriormente, y por el hecho de que esta señal no desaparezca rápidamente al agitar con  $\text{D}_2\text{O}$ , descartamos

la posibilidad de que el protón (He), Fig.III.3.1, esté unido fuertemente al oxígeno ceto/enólico, apoyando, por tanto, la estructura "B" sobre la "A", propuestas en la Fig.III.2.1.

#### v) Protones fenólicos.-

Los protones fenólicos resuenan a valores superiores a  $10\delta$ , fundamentalmente, cuando existe fuerte asociación intramolecular por puentes de hidrógeno. Por consiguiente, la señal a  $13,1\delta$  la asignamos a los protones fenólicos, con enlaces de hidrógeno a los oxígenos cetónicos, siguiendo la discusión mantenida por nosotros en trabajos anteriores(5), y de acuerdo con otros autores (8)(10)(24).

Es de destacar que esta señal desaparece inmediatamente después de deuterar la disolución con  $D_2O$ .

#### vi) Protones metilón.-

En principio, debido a la simetría del ligando Aacen, los protones metilón Hc son equivalentes y de existir acoplamiento entre ellos la señal debería aparecer como un triplete, en la zona  $3-4\delta$ . Pues bien, aún cuando en nuestro caso se presenta como un triplete, éste es particularmente especial, puesto que el pico central es mucho más pequeño que los laterales.

En ligandos derivados del ACACEN, en los que se presenta este mismo caso, Holm y Dudek (27) asignan el doblete (picos laterales) a los protones metilón con un acoplamiento spin-spin con el protón del grupo N-H adyacente, y el singulete central (pico más pequeño) lo asignan al conformómero producido por rotación sobre el enlace C-N  $\delta$ , sencillamente, a contaminación

del tautómero "A" (Fig.III.2.1).

Al comparar la señal centrada a  $3,60\delta$  en los espectros de las Fig.III.3.2-4 se observa: en el primero el doblete; en el segundo espectro -en el cual se ha deuterado la disolución, pero no ha desaparecido la señal correspondiente al N-H- se sigue manteniendo; pero, sin embargo, en el tercero -en el cual ha desaparecido la señal correspondiente al N-H- desaparece el desdoblamiento de la señal a  $3,60\delta$  se muestra como un singulete. Lo cual demuestra que existe acoplamiento entre los protones metilón y el protón N-H, y para que exista este tipo de acoplamiento es necesario que el protón H<sub>e</sub> resida, fundamentalmente, sobre el átomo de N y no sobre el O adyacente.

Dudek y Dudek en un trabajo ya mencionado (8) encuentran una constante de acoplamiento de  $6,4$  cps para el par N-H/C-H en este tipo de compuestos y con este dato concluyen que el protón está sobre el átomo de nitrógeno con un intercambio despreciable hacia el oxígeno. En nuestro caso encontramos  $J=6$ cps, para el ligando Aacen.

Por todo lo anteriormente expuesto concluimos que el tautómero predominante en disolución de cloroformo es el "B" de la Fig.III.2.1.

Un segundo conjunto de señales de baja intensidad que se presentan en el espectro sugieren la presencia de una pequeña proporción del tautómero "A", como se ha encontrado en compuestos similares por varios autores (8)(27)(28).

Tabla III.3.1.- Ligando Aacen .-

Tipo de proton	numero	señal( $\delta$ )	multipl.	J(cps)
metilo	Ha	6	2,24	singulete -
metilo	Hb	6	2,06	singulete -
metilen	Hc	4	3,60 (3,62 ; 3,62)	doblete 6
vinil	Hd	2	5,68	singulete -
aromat.	Hg	6	6,8-7,5	compleja -
N-H(imino)	He	2	11,11	sing.-ancho -
O-H(fenol)	Hf	2	13,10	singulete -

Tabla III.3.1.- Ligando Aapen.-

Tipo de proton	numero	señal( $\delta$ )	multipl.	J(cps)
metilo	Hb	6	2,1	singulete -
metilen	Hc	4	3,6	? -
vinil	Hd	2	5,7	singulete -
aromat.	Hg		----	
N-H(imino)	He	2	11,1	sing/ancho
O-H(fenol)	Hf	2	13,3	singulete -

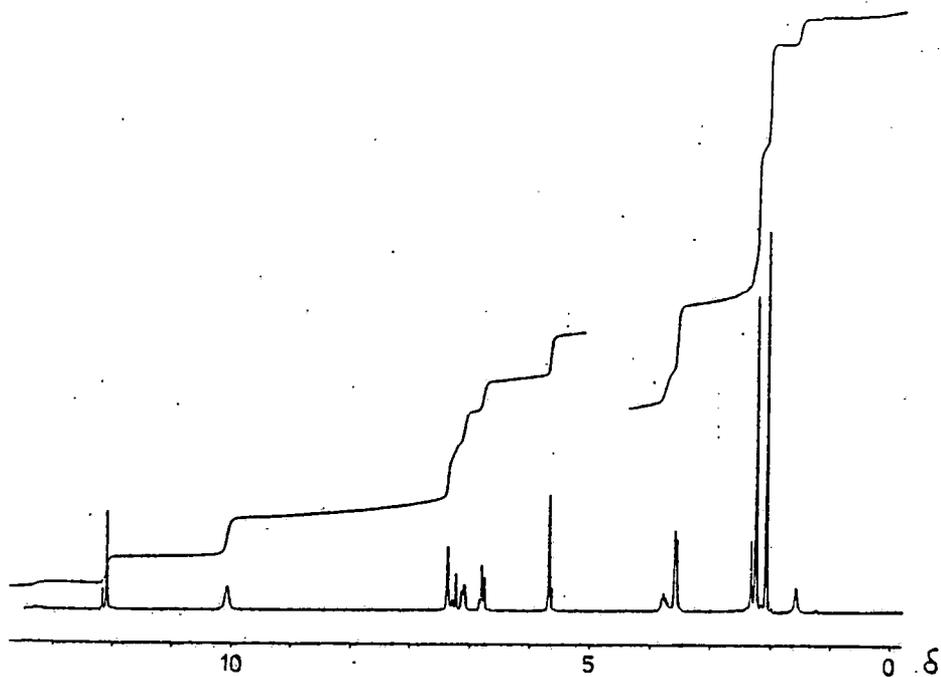


Fig.III.3.2.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Aacen en disolución de  $\text{DCCl}_3$ .

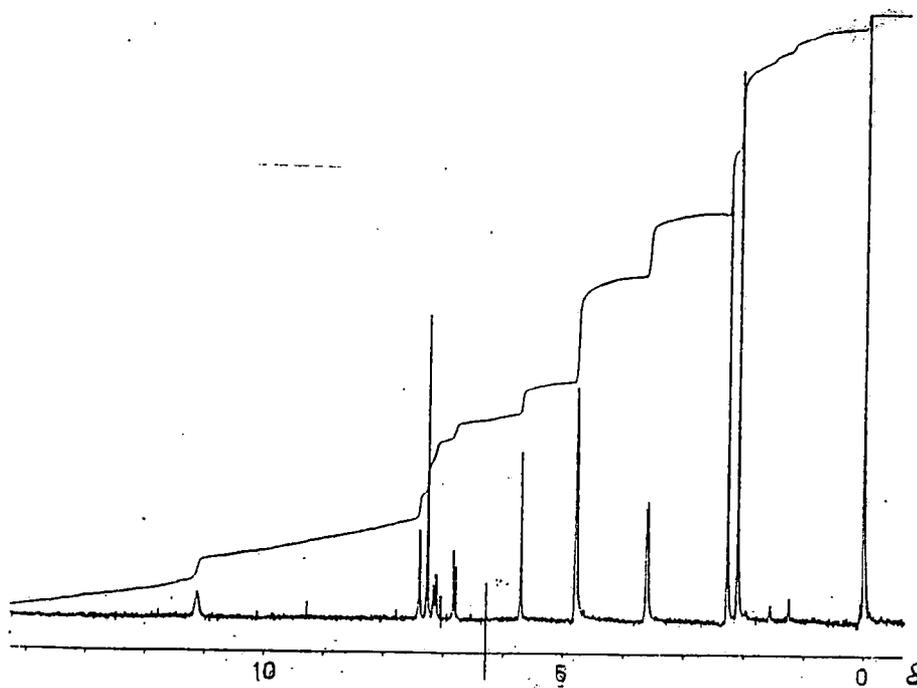


Fig.III.3.3.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Aacen en disolución de  $\text{DCCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$ .

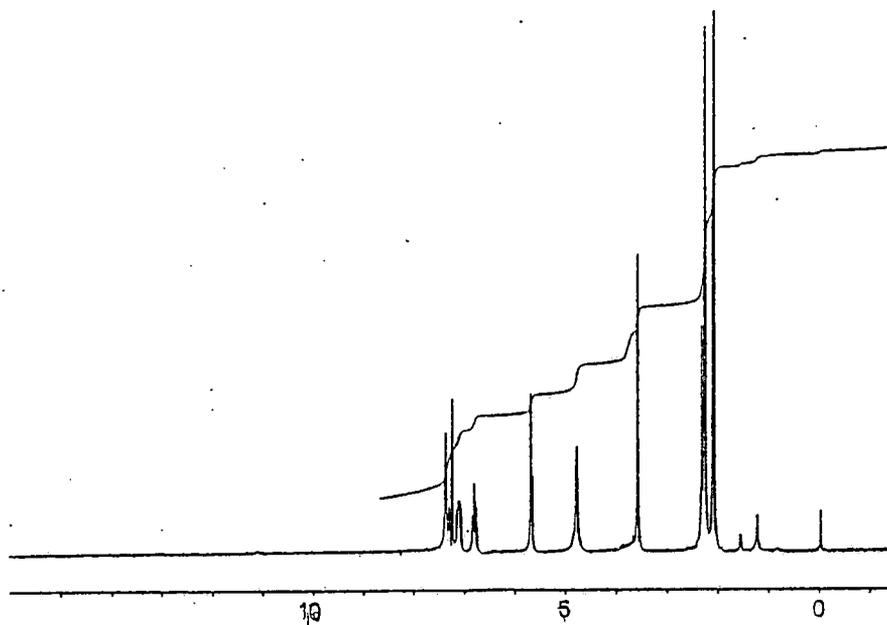


Fig.III.3.4.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Aacen en disolución de  $\text{DCCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$  (realizado 24horas más tarde).

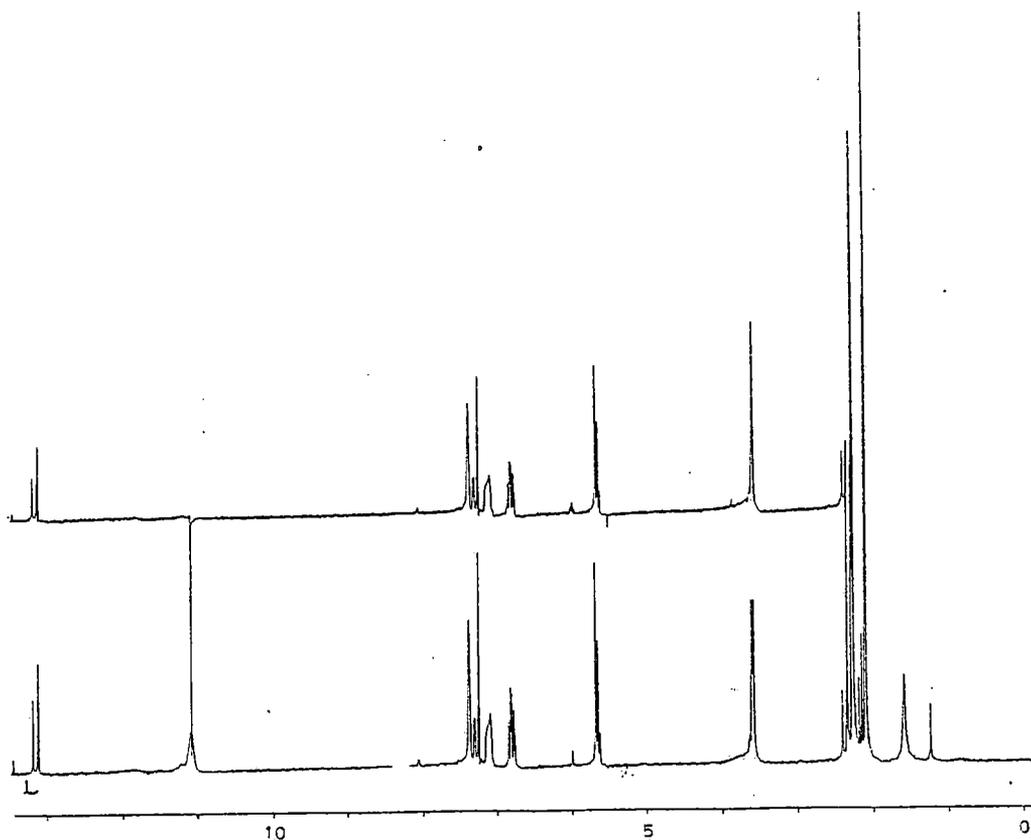


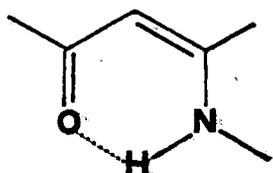
Fig.III.3.5.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Aacen en disolución de cloroformo(irradiado a 11.1 ).

### III.4 ESPECTROS ELECTRONICOS.-

La espectroscopia ultravioleta-visible, junto con la espectrometría de resonancia magnética nuclear, proporciona una de las técnicas más útiles para la determinación de los equilibrios tautoméricos cetoenólicos en bases de Schiff de este tipo. Cada una de estas técnicas, individualmente, poseen sus propias ventajas e inconvenientes, pero ha podido establecerse que cuando la forma cetónica es la dominante, el método de RMN es más aplicable, mientras que la espectroscopia UV tiene más utilidad cuando la forma dominante es la enólica (29).

El espectro electrónico en estado sólido de reflectancia difusa en sulfato de bario, Fig.III.4.1, de la base de Schiff presenta un hombro en la zona 410-440nm y una banda, en forma de doble pico, entre 350-380nm. En los espectros electrónicos en disolución en cloroformo, piridina, etanol y ciclohexano, (Fig.III.4.1), sigue presentándose la banda a 350-380nm, pero desaparece el hombro a 410-440nm, aunque las disoluciones continúan manteniéndose amarillas.

En los anillos quelatos del tipo:



los electrones  $\pi$  de los enlaces C=C y C=O y la pareja no enlazante del nitrógeno deben formar un sistema deslocalizado, por lo que es de esperar la aparición de una banda en la zona del espectro comprendida entre 300 y 400nm, debidas a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ , en este sistema, según se ha discutido ya en trabajos anteriores realizados en nuestro Departamento (30).

La posición de esta banda esta muy influenciada por la formación de puentes de hidrógeno y por la magnitud del desplazamiento en el equilibrio dinámico de los isómeros interconvertibles hacia una forma u otra (cetónica o enólica). Así, por ejemplo, en las bases de Schiff acac-m-fen y acac-p-fen, en que el equilibrio dinámico está desplazado hacia la forma enólica, se presenta a 330nm y 340nm, respectivamente, sufriendo grandes desplazamientos batocrómicos en aquellos compuestos en los que el equilibrio esta desplazado hacia la forma cetónica, como en los compuestos

2-(N-fenilacetimidóil)-1-naftol y  
1-(N-fenilformidóil)-2-naftol, en que la banda presenta a 370nm  
y 375nm, respectivamente, (29)(30).

Su aparición en nuestro caso como un doble pico, tanto en  
estado sólido como en disolución en cloroformo, piridina,  
etanol y ciclohexano (Fig.III.4.1), como se ha encontrado en  
otros compuestos de este tipo, la atribuímos a la estructura  
fina vibracional del sistema deslocalizado (31).

Los compuestos dicarbonílicos presentan bandas a  
aproximadamente 450nm, a las que se debe el color amarillo de  
los mismos (quinonas, dicetonas), debidas a transiciones  
 $n \rightarrow \pi^*$  que involucran a las parejas de electrones libres de  
los oxígenos. Estas transiciones son, generalmente,  
transiciones prohibidas y, por tanto, su intensidad será débil  
( $\epsilon = 20$ ), pudiendo llegar a desaparecer en disolventes polares,  
en particular, en aquellos compuestos en que la banda  $n \rightarrow \pi^*$   
está precedida por las más intensas  $\pi \rightarrow \pi^*$  (32). Su  
aparición en nuestro caso como un hombro a 410-440nm, en estado  
sólido, Fig.III.4.1, confirma la presencia de la forma  
cetónica, dominante según se comprobó por RMN. El hecho de no  
presentarse en los espectros en disolución, a pesar de  
mantenerse el color amarillo, lo atribuímos a que esta banda se  
encuentra próxima a la más intensa  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\epsilon \approx 38000$ ) y cuya  
cola enmascara.

La banda a 256nm observada en el espectro en etanol del  
ligando Aacen la hacemos corresponder con la banda que se  
presenta próxima a 260nm en los ligandos Salen y Apen. Waters  
y Wright (33) la asignan a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Presumiblemente esta banda es la banda "B" de los anillos bencénicos, que es una transición prohibida (34). El mecanismo de esta absorción se explica en función de la distorsión del anillo bencénico producido por las vibraciones de deformación (35).

La banda a 225nm, en este mismo disolvente, debe ser una transición del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , de acuerdo con Waters y Wright (33). Presumiblemente esta banda es la banda K de los anillos bencénicos (33)(34).

**Tabla III.4.1.- Espectros electrónicos del ligando Aacen.-**

etanol(saturada)	225(f)	256(d)	365(mf)	380(mf)	420(h)
cloroformo			365 (40000)	380(h)	
piridina			365 (37000)	380(h)	
dimetilsulfóxido			365(mf)	380(mf)	
reflectancia difusa			365(mf)	380(mf)	420(h)

f= fuerte; mf= muy fuerte; h= hombro; d=débil

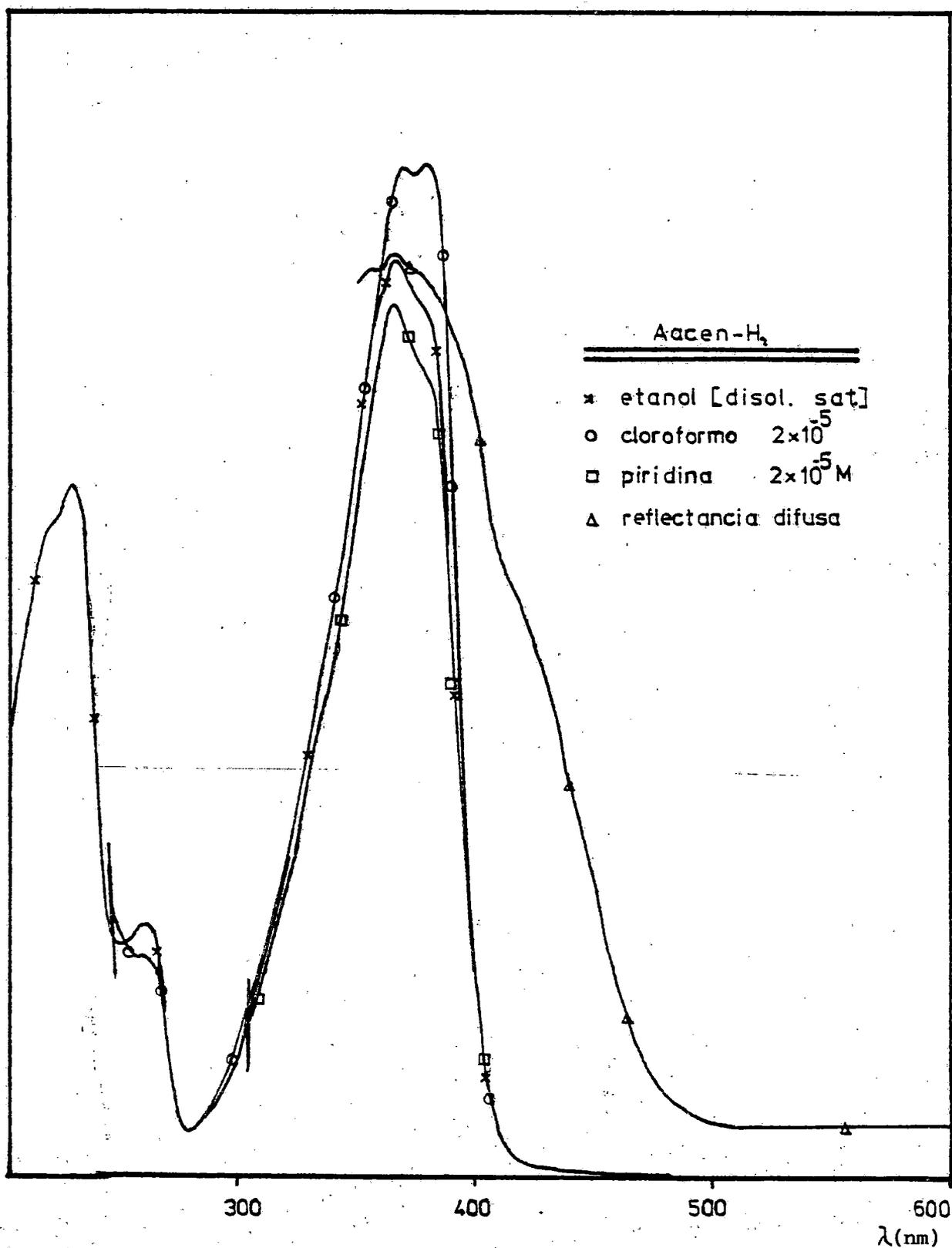


Fig.III.4.1.- Espectro electrónico del ligando Aacen.

### III.5.- ESPECTROS DE MASAS DEL LIGANDO Aacen.-

Se ha realizado el espectro de masas del ligando Aacen, el cual se representa en la Fig.III.5.1. Por otra parte, se ha realizado un análisis de alta resolución para la identificación del ion molecular y de los fragmentos a que da lugar.

En la tabla III.5.1 se muestran los picos más importantes del espectro, determinados por alta resolución. En la primera columna se da el valor del ion molecular experimental, en la segunda el calculado, y en la tercera y cuarta la composición y la intensidad relativa de cada uno, respectivamente.

En la Fig.III.5.2 se muestra un probable mecanismo de fragmentación de la molécula.

Tabla III.5.1.- Análisis de alta resolución .-

m/e exp.	m/e teor.	composición				intens. rel.
		C	H	O	N	
408,2000	408,2046	24	28	4	2	23,9 %
234,1340	234,1346	13	18	2	2	38,1 %
204,1012	204,1024	12	14	2	1	29,9 %
187,0983	187,0996	12	13	1	1	35,2 %
175,0739	175,0758	11	11	2	0	100,0 %
174,0690	174,0680	11	10	2	0	94,3 %
135,0450	135,0445	8	7	2	0	76,1 %
134,0353	134,0363	8	6	2	0	37,7 %
121,0663	121,0652	8	9	1	0	33,6 %
84,0720	84,0813	5	10	0	1	76,1 %

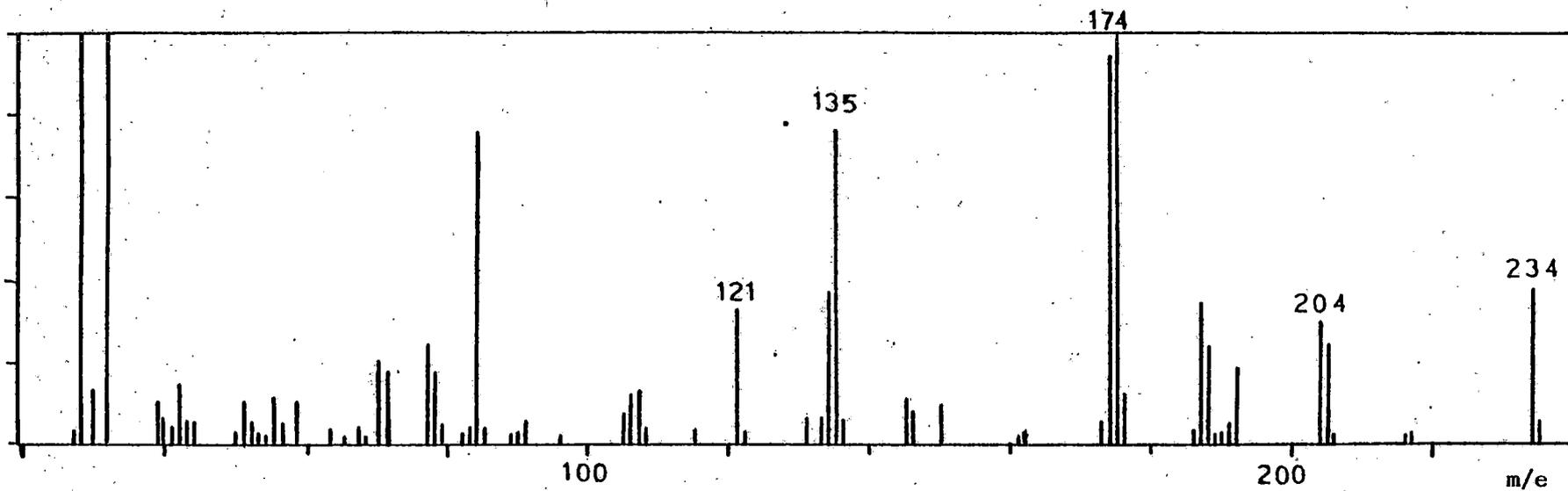
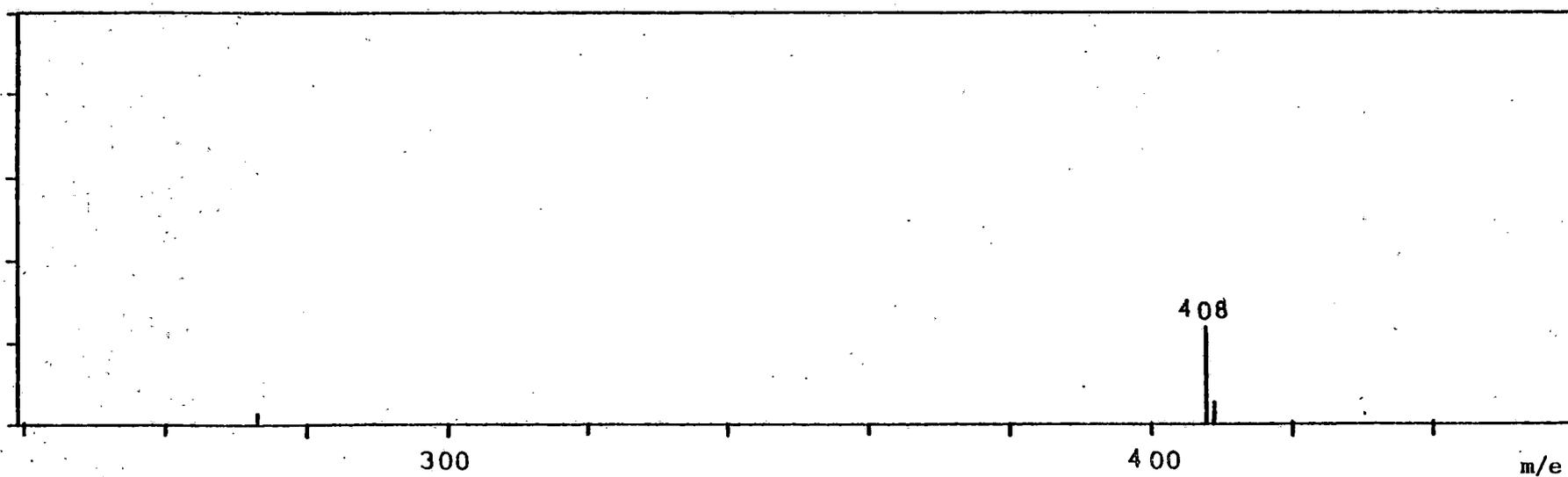


Fig.III.5.1.- Espectro de masas del ligando Aacen  
ligando AACEN-H<sub>4</sub>



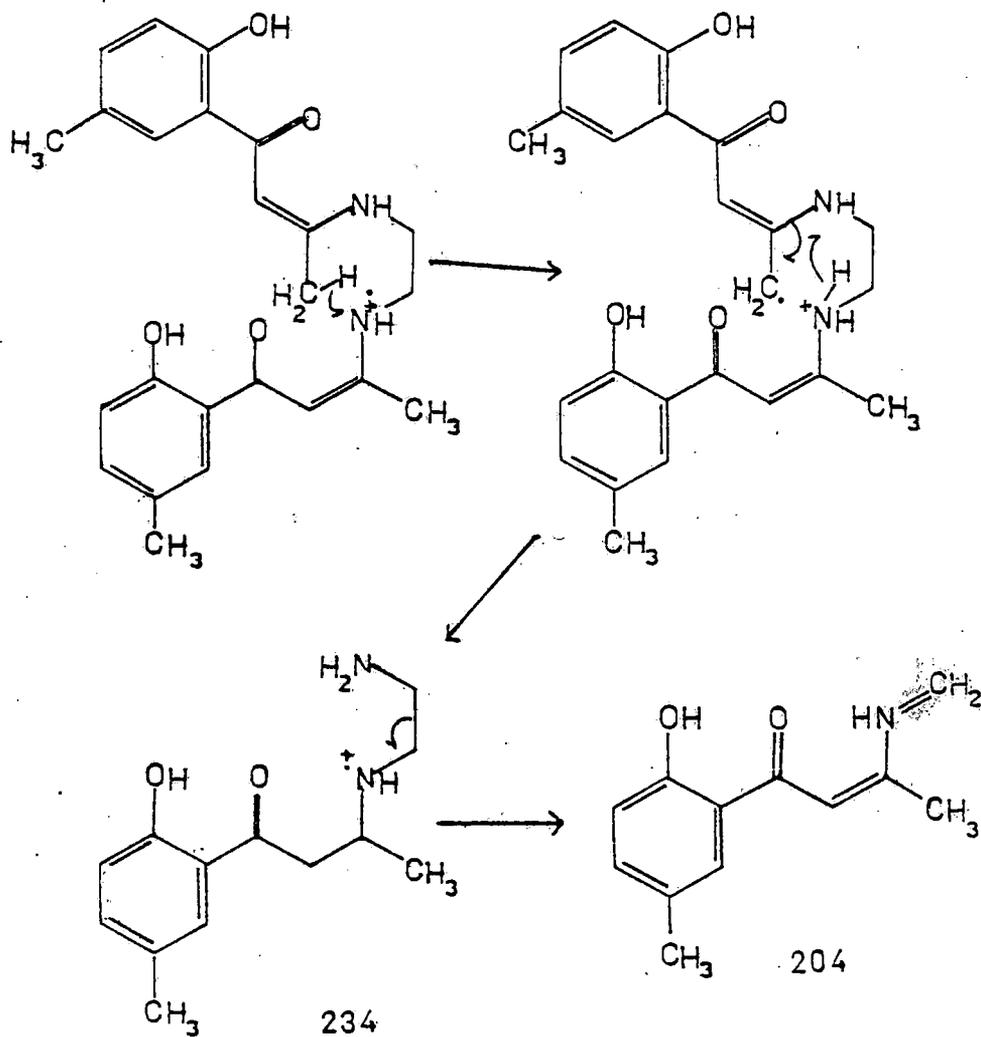


Fig.III.5.2.- Mecanismo de fragmentación propuesto para el ligando Aacen.

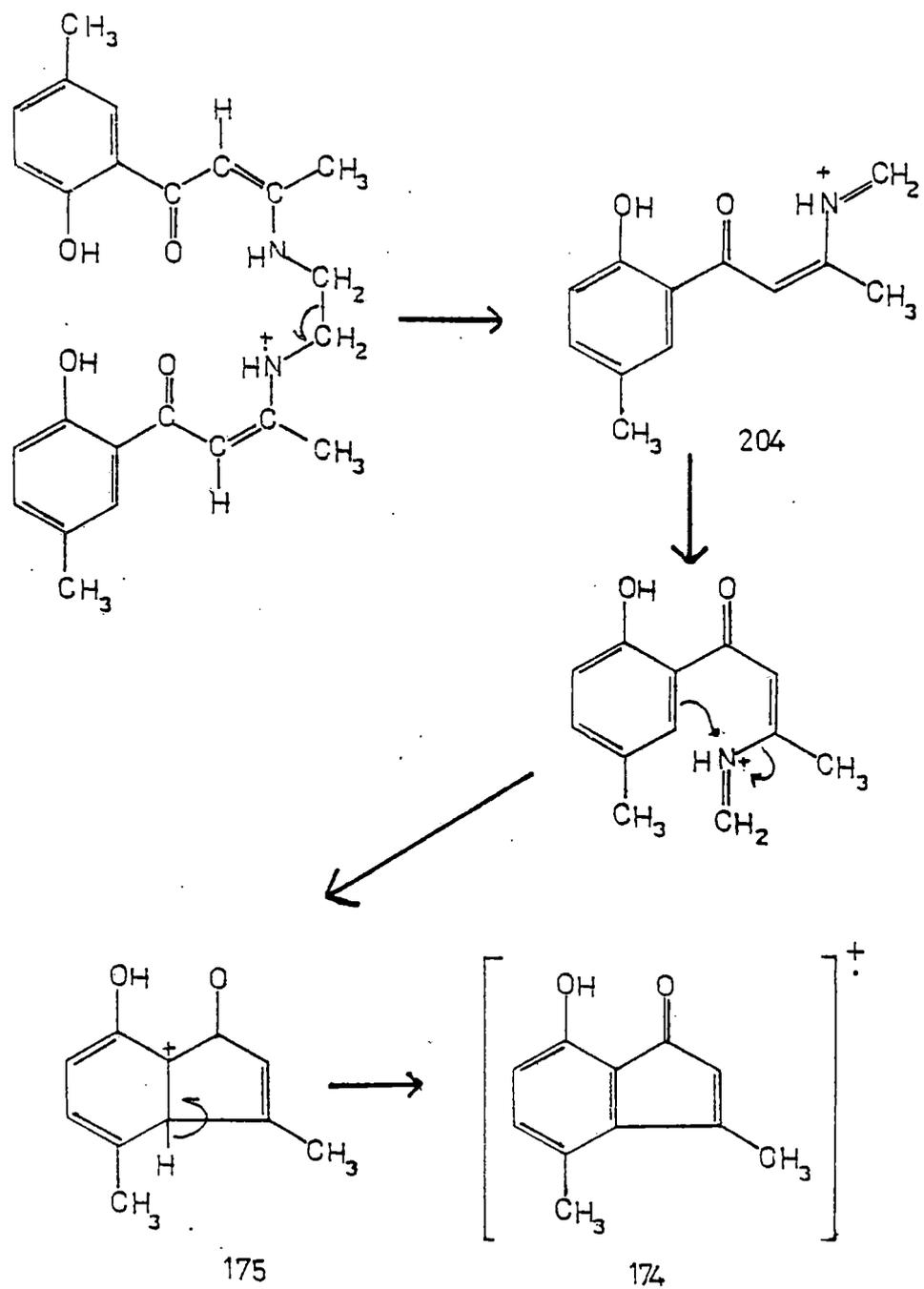


Fig.III.5.2.- (continuación).

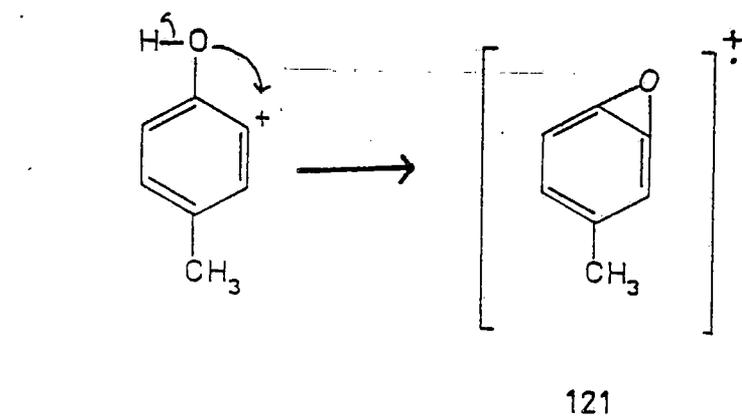
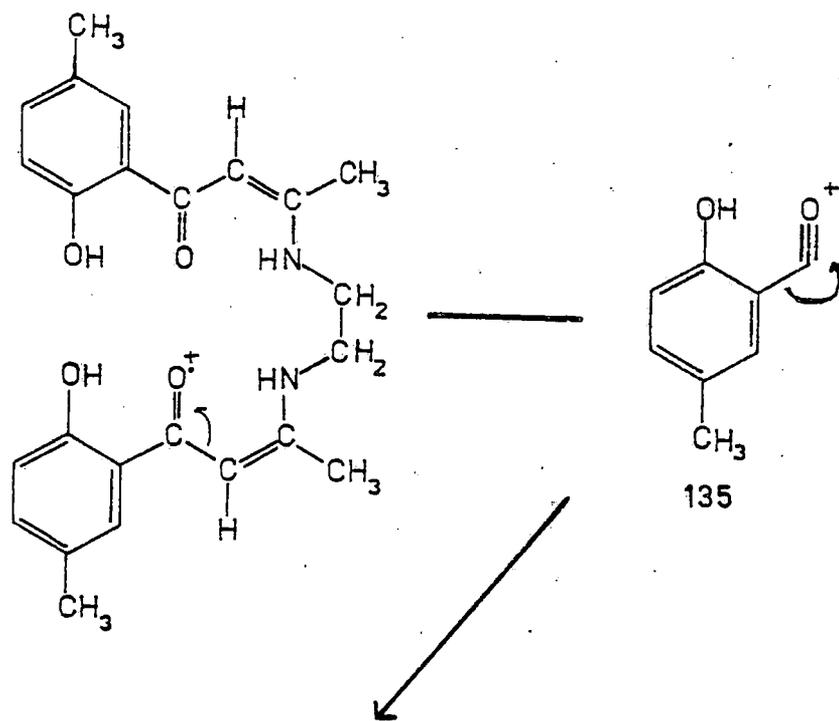


Fig.III.5.2.- (continuación).

### III.5 BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO III.-

- (1) Fenton, D.E.; Vidali, M.; Vigato, P.A.; Casellato, Gayda, S.E.; Chem. Soc. Rev., 8, 199 (1979)
- (2) Vogel, A.I.; "A textbook of Practical Organic Chemistry" III ed., Wiley, N.Y. (1966). pag. 669.  
Chattaway, ; J. Chem. Soc., 2495 (1935)  
Handbook of Chemistry and Physics, C.R.C., 64 ed. 1983-84
- (3) Blatt, A.H., "Organic Reactions", Ed. John Wiley & Sons, N.Y. 1942, Vol. I, cap. 11, pag. 342
- (4) Baker, Wilson; J. Chem. Soc., 1381 (1933)
- (5) Manrique, F.G.; Tesis Doctoral. Univers. La Laguna (1975).  
Medina, A.; Tesis Doctoral. Univers. La Laguna (1979).
- (6) Simon, W y Clerc, T; "Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos" Ed. Alhambra, Tomo I, pg. 14.
- (7) Ueno, K y Martell, A.E.; J. Phys. Chem., 59, 998 (1955).
- (8) Dudek, G. y Dudek, E.P.; Tetrahedron, 23, 3245 (1967).
- (9) Imoto, S.; Miyake, C.; Kim, B.  
J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 963 (1975).
- (10) Fenton, D.E.; Vidali, M.; Vigato, P.A.; Casellato, Gayda, S.E.; Inorg. Chim. Acta, 27, 9 (1978).
- (11) Vidali, M.; Casellato, Vigato, P.A., Graziani, R,

- J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1455 (1976).
- Vidali, M.; Casellato, Vigato, P.A.,  
Inorg. Chim. Acta, L5, (1976)
- (12) Ibid., J. Org. Chem., 32, 822 (1967)
- (13) Bellamy, L.J.: "The Infrared Spectra of Complex Molecules". Ed. Chapman & Hall, Vol. I, 3 Edición, Londres (1975). pag. 78 y sig.
- (14) Conley, R.T., "Espectroscopia Infrarroja", Ed. Alhambra, Colección Vertrix, 42. Madrid (1979), pg. 116.
- (15) Williams, D.H. y Fleming, M.A., opus cit., pg 73.
- (16) Conley, R.T.; opus. cit., pg. 144.
- (17) Nakanishi, Solomon, "Infrared Absorption Spectroscopy", Ed. Holden-Day, San Francisco (1977), pg. 33.
- (18) Kovacic, J.E., Spectrochim. Acta, 23A, 183 (1967)
- (19) Percy, G.C., Thornton, D.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3357 (1972); 35, 2719 (1973)
- (20) Bellamy, L.J.: "The Infrared....", op. cit., pg 74 y sig.
- (21) Conley, R.T.; op. cit., 116.
- (22) Nakanishi, S, op. cit., pag. 26.
- (23) Nakanishi, S, op. cit., pag. 21.
- (24) Bett, G.; Fenton, D.E.; Tate, J.R.  
Inorg. Chim. Acta, 54, L101 (1981).
- (25) Prestch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W.; "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos". Ed. Alhambra, Colec. Vertix, n. 42. Madrid (1980), pg. H255.
- (26) Williams, D.H. y Fleming, M.A., "Métodos espectroscópicos en Química Orgánica". Ed. Urmo, Bilbao (1974), pg. 92

- (27) Holm, R.H.; Dudek, G.O., J. Phys. Chem,
- (28) Fenton, D.E.; Bailey, ...  
J. Chem. Soc. Trans. Dalton, 1074 (1984).
- (29) Dudek, G.; Dudek, E.P.; J. Am. Chem. Soc., 88, 2407 (1966).
- (30) Medina, A.; Tesis Doctoral; Univers. La Laguna (1979); pg. 38.
- (31) Ueno, K.; Martell, A.E.; J. Phys. Chem., 257 (1957).
- (32) Rao, C.N.; " Espectroscopia ultravioleta y visible ",  
Ed. Alhambra, Colec. Exedra, n. 65, Madrid (1970), pg. 68-71
- (33) Waters, T.N., Wright, P.E.; J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 359 (1971)
- (34) Prestch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W.; "Tablas para la  
Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por  
Métodos Espectroscópicos". Ed. Alhambra, Colec. Vertix,  
n. 42. Madrid (1980), pg 274
- (35) Rao, C.N.; op.cit. pg. 84

C A P I T U L O   I V

#### IV.1 OBTENCIÓN Y PROPIEDADES .-

El ligando Aacen según hemos visto en el capítulo anterior, posee dos huecos de coordinación diferentes: uno del tipo  $N_2O_2$  y otro  $O_2O_2$ ; por tanto, podrían obtenerse, en principio, dos complejos mononucleares y uno dinuclear de un mismo ion metálico. Fenton y col., utilizando ligandos similares, obtienen dos complejos mononucleares de Cu(II): uno verde ( $Cu-O_2O_2$ ) y otro marrón ( $Cu-N_2O_2$ ). Estos autores han determinado la estructura cristalina de los complejos mononucleares marrones ( $Cu-N_2O_2$ ), sin embargo, no han obtenido ninguna estructura de los isómeros posicionales ( $CuO_2O_2$ ) de color verde. (1)(2)(3).

Nosotros sólo hemos obtenido un complejo mononuclear de Cu(II), de color marrón. Si bien se intentó la síntesis del otro complejo mononuclear y durante la misma se logró la separación de un producto de color verde, sus análisis nunca fueron plenamente satisfactorios. Se obtuvo, también, el complejo dinuclear de Cu(II).

En cuanto a los complejos de Ni(II), se obtuvo uno mononuclear y otro binuclear, ambos de color verde. Fenton y col. obtienen de ligandos similares un solo complejo mononuclear de Ni(II), determinando la estructura (1)(2)(3).

#### IV.1.1.- COMPLEJOS DE Cu(II) .-

##### IV.1.1.1- Síntesis Cu(aacen).-

"Se preparó una disolución de 199.6 mg.(0.001mol) de acetato de cobre monohidratado en 100 ml. de metanol caliente(95%) y se añadió a una suspensión de 408 mg. (0.001mol) de Aacen en 100 ml. de metanol caliente, La mezcla resultante de color verde, inicialmente, se sometió a reflujo durante una hora. Se filtró en caliente, con el fin de separar el posible producto de color verde, posteriormente, se concentró y se filtró de nuevo, separándose un producto de color marrón claro, que se lavó con etanol. Se recristalizó en una mezcla cloroformo-agua. Se secó bajo lámpara de IR y se guardó en un desecador a vacío con pentóxido de fósforo".

##### IV.1.1.2 Síntesis Cu-Cu(aacen) .-

" Se disolvieron 469.6 mg(0.001mol) de Cu(aacen) en 50 ml. de piridina y se le añadieron 84 mg.(0.002mol) de LiOH en 100 ml. de metanol caliente. Transcurridos 10 minutos se añadieron 199.6mg.(0.001mol) de Acetato de cobre monohidratado disueltos en 100ml. de metanol. La disolución, que en principio era verde, al mezclar se torna marrón. Se reflujo durante 4 horas. Se llevó a sequedad en un rotavapor y el residuo se colocó bajo lámpara de IR hasta que desapareció el olor a piridina, se trató con 100ml. de metanol caliente y se filtró la suspensión en caliente. Se repitió de nuevo esta operación de lavado, obteniéndose un producto verde. Se secó

bajo lámpara de IR y se guardó en desecador a vacío con pentóxido de fósforo."

#### IV.1.1.3.- Análisis de los complejos de Cu(II).-

Los resultados de los porcentajes de C, H, N y Cu se encuentran en la tabla IV.1.1 y, como se puede ver, los valores experimentales están en buena concordancia con los teóricos. Los datos de C, H y N se obtuvieron de un analizador elemental automático. Los de Cu se obtuvieron por absorción atómica, siguiendo el procedimiento descrito en II.1.3.

#### IV.1.5 PROPIEDADES

El complejo mononuclear Cu(aacen) es un sólido de color marrón brillante que cristaliza en agujas. Es bastante soluble en disolventes tales como cloroformo, piridina, diclorometano, dimetilformamida, etc., poco soluble en etanol y metanol, e insoluble en agua, tetracloruro de carbono, ciclohexano, etc.

El complejo Cu-Cu(aacen) es un sólido pulverulento de color verde. Presenta gran insolubilidad en los disolventes orgánicos comunes, excepto en piridina, en el que muestra tonalidad marrón al disolver. Insoluble en agua.

Los dos complejos descomponen sin fundir por encima de 300°C. Son estables al aire, incluso cuando se exponen durante semanas.

Tabla IV.1.1

Compuesto	For. emp.		C	H	N	Cu
Cu(aacen)	C H N O Cu					
	24 26 2 4	teor.	61,33	5,58	5,96	13,52
PM=470,02		exp.	61,42	5,80	6,35	13,44
Cu-Cu(aacen)	C H N O Cu					
	24 24 2 4 2	teor.	54,23	4,55	5,27	23,91
PM=531,54		exp.	54,17	4,80	5,27	23,14

#### IV.1.2.- COMPLEJOS DE Ni(II)

##### IV.1.2.1.- Síntesis del complejo Ni(aacen).-

" Se preparó una disolución de 408 mg.(0.001mol) del ligando Aacen en cloroformo caliente(150ml) y se añadió sobre otra que contenía 248 mg.(0.001mol) de  $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$  disuelto en 100 ml. de etanol caliente(95%). La mezcla resultante se volvió, inmediatamente, de color verde y a continuación se sometió a reflujo durante unos 10 minutos. Se concentró en un rotavapor, obteniéndose un producto de color verde oscuro. Se lavó con etanol, se secó bajo lámpara de IR y se guardó en un desecador a vacío con pentóxido de fósforo. "

##### IV.1.2.2.- Síntesis del complejo Ni-Ni(aacen).-

" Se disolvieron 465 mg(0.001mol) de Ni(aacen) en 50 ml. de piridina y se le añadieron 84 mg.(0.002mol) de LiOH en

100 ml. de metanol caliente. Transcurridos 10 minutos se añadieron 248mg.(0.001mol) de Acetato de níquel tetrahidratado disueltos en 100ml. de metanol. La mezcla resultante se reflujo durante 4 horas, se llevo a sequedad y el residuo se colocó bajo lámpara de IR hasta que desapareció el olor a piridina. El producto se trató con 100ml. de metanol caliente y se filtró la suspensión en caliente. Se repitió de nuevo esta última operación de lavado, obteniéndose finalmente un producto verde pulverulento. Se secó bajo lámpara de IR y se guardó en desecador a vacío con pentóxido de fósforo."

#### IV.1.2.3.- Análisis.-

Los resultados de los porcentajes de C, H, N y Ni se encuentran en la tabla IV.1.2. Los datos de C, H y N se obtuvieron de un analizador elemental automático. Los de Ni se obtuvieron por absorción atómica, siguiendo el procedimiento descrito en II.1.3.

#### IV.1.2.4.- Propiedades.-

El complejo Ni(aacen) es un sólido de color verde oscuro que cristaliza en finas agujas. Es bastante soluble en disolventes tales como cloroformo, piridina, diclorometano, etc., poco soluble en etanol y metanol, e insoluble en agua, tetracloruro de carbono, hexano, ciclohexano.

El complejo Ni-Ni(aacen) es un sólido de color verde, más claro que el Ni(aacen). La solubilidad es bastante menor que

la del complejo mononuclear en los disolventes usuales.

Ambos complejos descomponen sin fundir por encima de 350C. Son estables al aire.

Tabla IV.1.1

Compuesto	For. emp.					%C	%H	%N	%Ni	
Ni(aacen)	C	H	N	O	Ni					
	24	26	2	4		teor.	61,91	5,63	6,02	12,62
PM= 465,20						exp.	62,25	5,64	6,14	12,48
Ni-Ni(aacen)	C	H	N	O	Ni					
	24	24	2	4	2	teor.	55,23	4,63	5,37	22,50
PM= 521,89						exp.	54,81	4,30	5,05	22,63

## IV.2- ESPECTROS IR .-

Se han realizado, en estado sólido, los espectros IR de los complejos Cu(aacen) (Fig.IV.2.2), Cu-Cu(aacen) (Fig.IV.2.3), Ni(aacen) (Fig.IV.2.4) y Ni-Ni(aacen) (Fig.IV.2.5) usando KBr como agente dispersante.

Las tablas IV.2.1 y IV.2.2 recogen las principales bandas de los espectros Ir de estos complejos, así como sus asignaciones. A título comparativo se han incluido las bandas del ligando en ambas tablas.

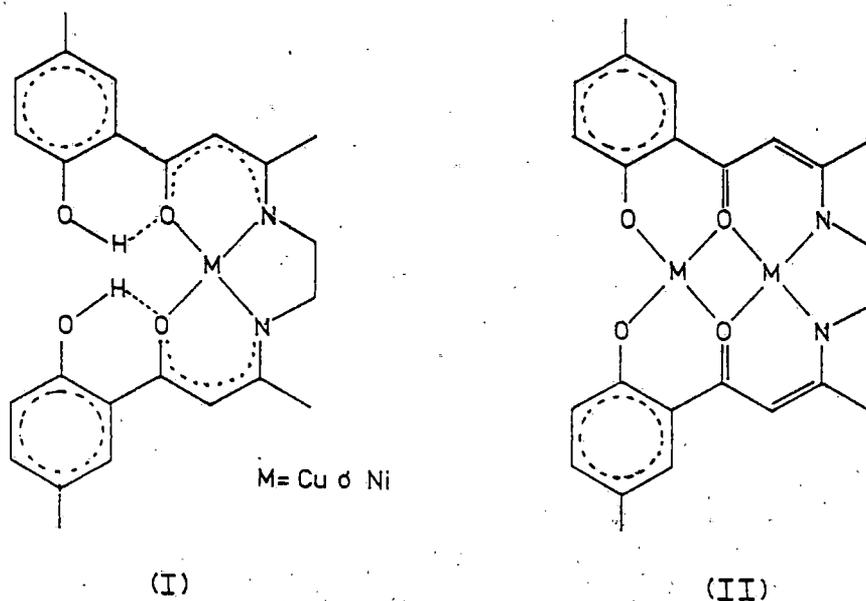


Fig.IV.2.1.- Estructuras propuestas para los complejos mononucleares (I) y dinucleares (II).

#### IV.2.1.- Discusión y asignación de bandas.-

Proponemos, en primera aproximación, la estructura I (Fig.IV.2.1) para los complejos mononucleares Cu(aacen) y Ni(aacen) y la estructura II para los complejos dinucleares Cu-Cu(aacen) y Ni-Ni(aacen). Estas estructuras las tomamos como base para la asignación de las distintas bandas de los espectros IR.

#### Región 4000-1700cm<sup>-1</sup>.-

La banda ancha y de baja intensidad a 3200-2800cm<sup>-1</sup>, que asignamos en el ligando a las vibraciones de tensión de los enlaces O-H, con fuerte asociación intramolecular se debe presentar también para los complejos mononucleares, con el metal alojado en el hueco interno,  $N_2O_2$ . El hecho de que se presente esta banda es una fuerte evidencia de que los protones fenólicos no se han coordinado. Sin embargo, la baja intensidad que presenta esta banda, incluso en el ligando, no nos permite atribuirle relevancia decisoria en la disyuntiva de si el metal esta coordinado o no a los protones fenólicos; es decir, no nos permite, por sí sola, determinar si el metal se aloja en el hueco externo o en el interno.

De todas formas si se observa una banda a 3200-2800cm<sup>-1</sup> en los complejos mononucleares Cu(aacen) y Ni(aacen), aunque muy debilmente. En los complejos dinucleares Cu-Cu(aacen) y Ni-Ni(aacen), sin embargo, no se observa esta banda.

En la zona próxima a 3000cm<sup>-1</sup> se presentan, para los cuatro complejos, una serie de picos pequeños, que asignamos como en el ligando a las vibraciones de tensión de los enlaces

C-H, tanto saturados como insaturados, en acuerdo con la discusión mantenida para el ligando Aapen en el capítulo anterior. Estos picos dificultan la localización de la banda de la  $\nu(\text{C-H})$ , antes mencionada.

#### Región $1700-1400\text{cm}^{-1}$ .-

El pico a  $1615\text{cm}^{-1}$  por su baja intensidad, en estos complejos, no puede ser asignado a la vibración de tensión del enlace C=O, ni a la del enlace C=N (imínico).

Las vibraciones de tensión del anillo aromático debidas al sistema de dobles enlaces conjugados aparecen normalmente a  $1600$  y  $1500\text{cm}^{-1}$ . Cuando el anillo se encuentra conjugado con grupos insaturados aparece, por lo general, una tercera banda a  $1580\text{cm}^{-1}$  y la intensidad de éstas aumenta de forma significativa. En el caso de trisustitución asimétrica o de la sustitución "para" se aprecia un desplazamiento de estas tres bandas a frecuencias superiores (4). Por tanto, la banda a  $1615\text{cm}^{-1}$ , que encontramos en los espectros IR de los complejos  $\text{Cu}(\text{aacen})$ ,  $\text{Ni}(\text{aacen})$ ,  $\text{Cu-Cu}(\text{aacen})$  y  $\text{Ni-Ni}(\text{aacen})$ , la asignamos a la vibración de tensión de mayor frecuencia de los enlaces C=C de los anillos aromáticos, que usualmente se presenta a  $1600\text{cm}^{-1}$ , pero que debido a la trisustitución asimétrica en los anillos bencénicos se ha desplazado a mayores frecuencias.

Por otra parte, y como se veía en las secciones V.2 y VI.2, el espectro del ligando Trymdk y el complejo  $\text{Cu}(\text{trymdk})$  presentan también esta débil banda a  $1615\text{cm}^{-1}$ , mientras que el del ligando Tryaap y el complejo  $\text{Cu}(\text{tryaap})$  no. Los dos

primeros poseen anillos trisustituídos y los otros dos anillos o-sustituídos. Este hecho está en consonancia con la asignación, previamente hecha, de esta banda para los complejos Cu(aacen) y Cu-Cu(aacen).

La banda próxima  $1590\text{cm}^{-1}$  que se presenta en los espectros Ir de los cuatro complejos la asignamos a las vibraciones de tensión de los enlaces C=O y C=C tanto vinílicos como aromáticos (3).

Para los complejos mononucleares se presenta una banda a  $1515\text{cm}^{-1}$ , que es la de mayor intensidad del espectro, con gran diferencia sobre las demás. En consonancia con otros autores asignamos esta banda a la vibración de tensión del enlace carbono-nitrógeno, con los nitrógenos coordinados al metal, tanto para el complejo Cu(aacen) como para el Ni(aacen).

Para los complejos Cu-Cu(aacen) y Ni-Ni(aacen) se presenta una banda a  $1520\text{cm}^{-1}$ , también muy intensa, que asignamos al mismo modo vibracional que en los complejos mononucleares; es decir, a  $\nu(\text{C}=\text{N})$ .

En el capítulo III, se llega a la conclusión de que el ligando existe, fundamentalmente, en la forma ceto-amino. En los ligandos Sal-3,4-t y Sal-3,4-Cl (capítulo II) la forma predominante es la enol-imino. Por tanto, en los complejos correspondientes de estos ligandos con Cu(II) o Ni(II), no se puede descartar un cierto equilibrio ceto-enólico. Esta posibilidad la basamos en el hecho de que en complejos derivados de Cu(II) o Ni(II) con ligandos del tipo salicilaldimina se presenta la vibración de tensión del enlace carbono-nitrógeno próxima  $1600\text{cm}^{-1}$ , mientras que en los

complejos derivados de acetilacetonaimina se presenta esta vibración próxima a  $1510\text{cm}^{-1}$ , lo que indica que en los primeros predomina el tautómero "enol-iminino" y en los segundos el "ceto-amino". Probablemente, la cadena carbonada que une los átomos de nitrógeno y oxígeno implicados en el equilibrio es la responsable, ya que cuando esta cadena es parte de un anillo aromático, la rigidez de éste no permite, fácilmente, la forma ceto-amino, dado que ello supondría la ruptura de la aromaticidad, mientras que las cadenas alquílicas, que son más flexibles, si admitirían ambas estructuras conformacionales.

Solapada a la banda asignada, previamente, a la vibración de tensión del enlace carbono-nitrógeno, se presenta para los cuatro complejos una banda en forma de hombro a aproximadamente  $1495\text{cm}^{-1}$ , que asignamos a la tercera banda de vibración de tensión de los enlaces C=C aromáticos, discutida anteriormente para el ligando (sección III.2).

#### Región $1400-900\text{cm}^{-1}$ .-

Esta región es de gran interés en la elucidación estructural de estos complejos, puesto que en ella se presenta en el ligando la banda de vibración de tensión del enlace C-O(fenólico) y la de deformación en el plano del enlace C-H.

La  $\nu(\text{C-O})$  fenólico que se presenta en el ligando a  $1280\text{cm}^{-1}$ , al coordinarse al metal debe desplazarse hacia frecuencias mayores (por encima de  $1300\text{cm}^{-1}$ ), según se ha discutido ya en la sección II.2 y en consonancia con otros autores (3)(5)(6).

Por otra parte, si el metal se aloja en el hueco  $\text{O}_2\text{C}_2$ , es

decir, si los protones fenólicos son desplazados por el metal debe desaparecer la  $\nu(\text{O-H})$ , que en el ligando se presenta a  $1260\text{cm}^{-1}$ .

La estructura propuesta para los complejos mononucleares exige que se mantenga la banda de vibración de flexión en el plano del enlace C-H y la de vibración de tensión del enlace C-O (fenólico).

La banda de vibración de flexión en el plano se presenta para ambos complejos mononucleares a  $1240\text{cm}^{-1}$ . Este desplazamiento, con respecto al ligando, de  $20\text{cm}^{-1}$  a frecuencias menores, lo atribuimos a que el enlace de hidrógeno con los oxígenos cetónicos se ha debilitado, ahora, al estar estos últimos coordinados directamente al metal.

La banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O (fenólico) se mantiene en la misma posición ( $1280\text{cm}^{-1}$ ) que en el espectro del ligando libre, como es de esperar, al no participar estos oxígenos en la coordinación.

Estas dos asignaciones apoyan la estructura "I" propuesta (Fig.IV.2.1) en la que el átomo metálico se aloja en el hueco  $\text{N}_2\text{O}_2$ .

Los espectros IR de los complejos Cu-Cu(aacen) y Ni-Ni(aacen) muestran una fuerte banda a  $1305\text{cm}^{-1}$ , que no se presenta en el ligando. Por el contrario, las bandas a  $1280$  y  $1260\text{cm}^{-1}$  que se presentan en el ligando, están ausentes para los complejos dinucleares.

Si bien en los espectros IR de los complejos mononucleares Cu(aacen), esta última banda se presenta desplazada a frecuencias menores ( $1240\text{cm}^{-1}$ ), para los complejos

dinucleares se observa la total desaparición de la misma.

La banda a  $1305\text{cm}^{-1}$ , que se presenta para ambos complejos dinucleares la asignamos a la vibración de tensión del enlace C-O (fenólico) coordinado al metal, de acuerdo con las asignaciones de varios autores (1)(2)(3)(5)(6), indicando que este enlace es afectado por la coordinación.

Esta última asignación y la ausencia de la banda debida a la vibración de flexión en el plano del enlace (O-H), apoyan la estructura propuesta (Fig.IV.2.1) para estos complejos dinucleares, en la cual tanto el hueco  $\text{N}_2\text{O}_2$  como el  $\text{O}_2\text{O}_2$  están ocupados por un metal (Cu(II) o Ni(II)).

#### Región $900-650\text{cm}^{-1}$ .-

Para los complejos dinucleares Cu-Cu(aacen) y Ni-Ni(aacen) no se observa la banda ancha a  $860\text{cm}^{-1}$ , que asignamos en el ligando a la vibración de flexión fuera del plano del enlace O-H, como es de esperar de la estructura propuesta para cada complejo.

Para los complejos Cu(aacen) y Ni(aacen) no se observa, tampoco, la banda a  $860\text{cm}^{-1}$ . Aceptando la estructura propuesta, esta banda debería mantenerse, aunque desplazada a frecuencias menores, dado que el enlace de hidrógeno es ahora menos fuerte, ya que los oxígenos cetónicos estarían coordinados al ión metálico. En esta zona del espectro, se presentan varias bandas en las proximidades de  $800\text{cm}^{-1}$  en todos los complejos que atribuímos a las vibraciones del esqueleto, y que probablemente sepultan o enmascaran la banda debida a la

vibración de flexión fuera del plano de los enlaces O-H.

En los espectros Ir de los cuatro complejos se observa una banda a  $815\text{cm}^{-1}$ , que asignamos a la vibración de flexión fuera del plano de los enlaces C-H de los anillos aromáticos 1,2,4-sustituídos (7)(8). Esta asignación está de acuerdo con la discusión mantenida para este modo vibracional en el ligando (sección III.2).

Tabla IV.2.1.- Principales bandas IR.-

Aacén	Cu(aacén)	Cu-Cu(aacén)	asignaciones
3200-2800(d) --			$\nu$ (O-H)
3030(d)	3015(d)	3020(d)	$\nu$ (C-H) insat.
2920(d)	2920(d)	2920(d)	$\nu$ (C-H) sat.
2860(d)	2860(d)	2860(d)	"
1615(h)	1615(d)	1615(d)	$\nu$ (C=C)
1605(mf)	1590(f)	1595(f)	$\nu$ (C=O) + (C=C)
1580(mf)			$\nu$ (C=C)
1555(mf)			$\nu$ (C=C)
	1515(mf)	1520(mf)	$\nu$ (C N)
1495(f)	1495(mf)	1495(mf)	$\nu$ (C=C)
	1435(m)	1430(f)	
1330(f)	1350(m)	1330(m)	
1280(mf)	1280(f)	1305(mf)	$\nu$ (C-O)
1260(mf)	1240(m,a)		$\delta$ (O-H) e.e.p.
1210(d)	1205(d)	1210(d)	
	1130( )	1135(m)	
820(f)	815(f)	815(f)	$\delta$ (C-H) f.d.p.
	790(m)	795(m)	
775(d)	770(m)	775(m)	
720(f)*	730(f)	720(md)	$\delta$ (O-H) f.d.p.
675(f)	680(f)	675(f)	
610(d)			
600(d)**			

Tabla IV.2.1.- Principales bandas IR.-

Aacen	Ni(aacen)	Ni-Ni(aacen)	asignaciones
3200-2800(d)	--	--	$\nu$ (O-H)
3030(d)	3020(d)	3010(d)	$\nu$ (C-H) insat.
2920(d)	2920(d)	2920(d)	$\nu$ (C-H) sat.
2860(d)	2860(d)	2860(d)	"
1615(h)	1615(m)	1615(d)	$\nu$ (C=C)
1605(mf)	1590(f)	1590(f)	$\nu$ (C=O) + $\nu$ (C=C)
1580(mf)			$\nu$ (C=C)
1555(mf)			$\nu$ (C=C)
	1515(mf)	1515(mf)	$\nu$ (C=N)
1495(f)	1495(f)	1495(f)	$\nu$ (C=C)
	1433(f)	1430(f)	
1330(f)	1350(m)	1355(m)	
	1305(m)		
1280(mf)	1280(f)	1305(m, a)	$\nu$ (C-O)
		1285(m)	
1260(mf)	1240(f)		$\delta$ (O-H) e.e.p.
		1240(m)	
1210(d)	1200(m)	1205(m)	
	1130(m)	1135(m)	
820(f)	820(f)	815(f)	$\delta$ (C-H) f.d.p.
	795(m)	790(m)	
775(d)	775(f)	770(f)	
720(f)*	725(md)	730(f)	$\delta$ (O-H) f.d.p.

675(f)            680(d)            680(f)

610(d)            610(d)            --

600(d)\*\*

-----  
∩ = vibración de tensión;    ∫ = vibra. flexión.;  
mf= muy fuerte; f=fuerte; m= media; d= débil.  
\*= No se observa en el espectro del ligando deuterado.  
\*\*= Solo se observa en "        "        "        "  
e.e.p. = en el plano; f.d.p.= fuera del plano.  
=====

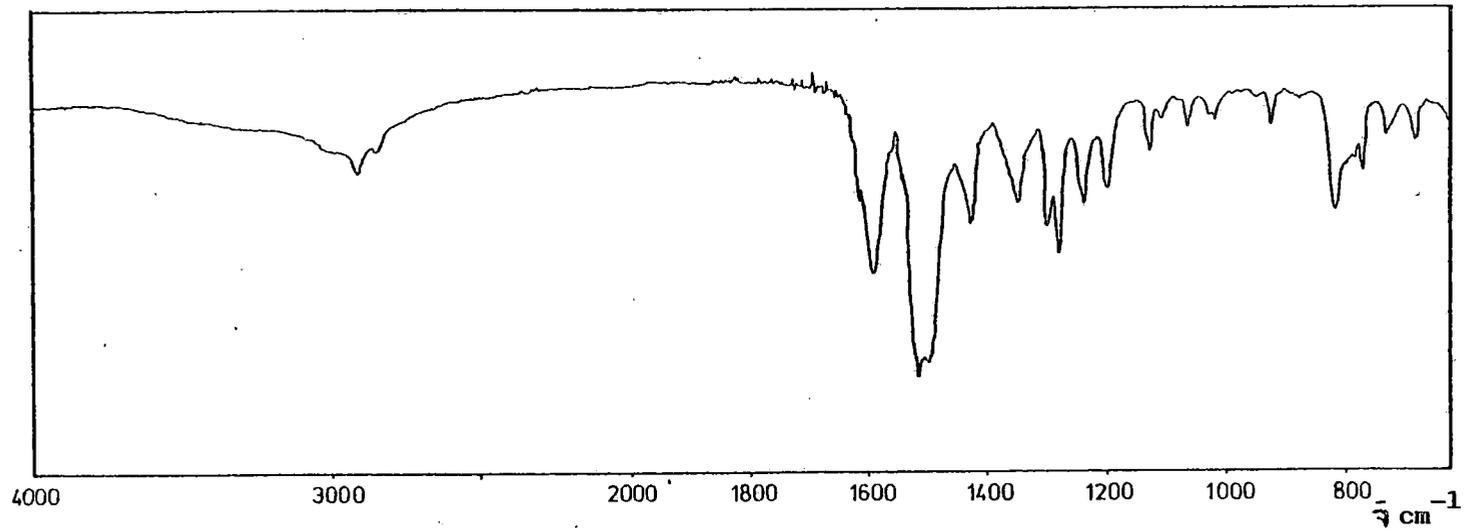


Fig.IV.2.2.- Espectro IR del complejo Cu(aacen).

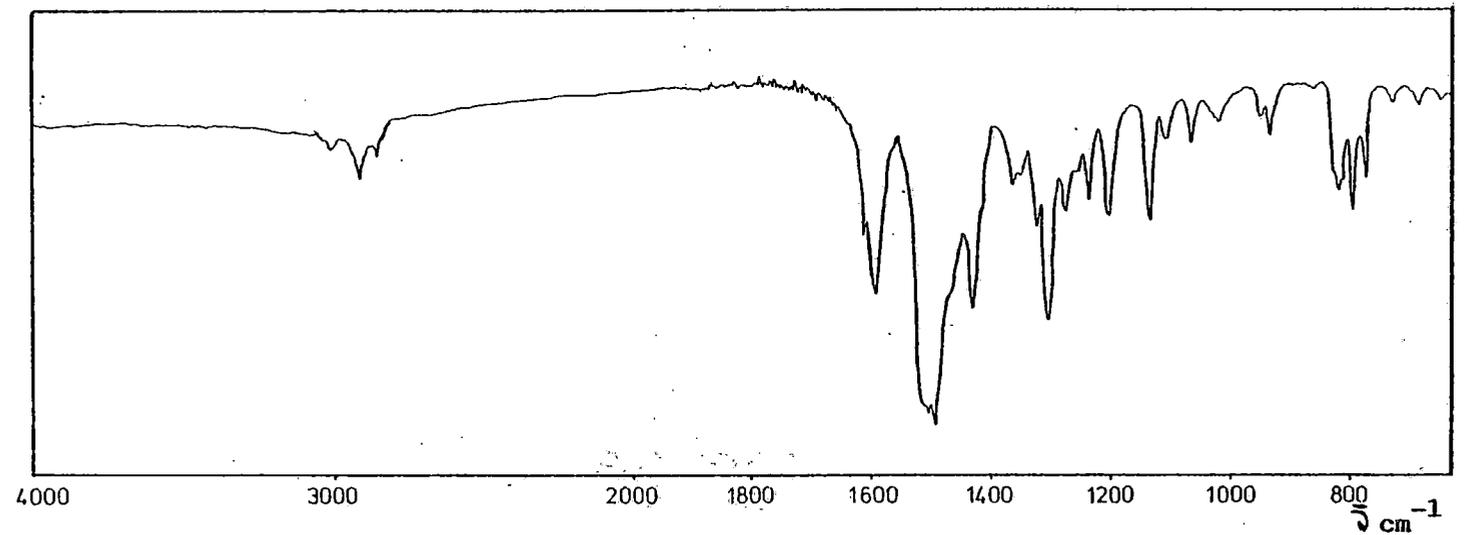


Fig.IV.2.3.- Espectro IR del complejo Cu-Cu(aacen).

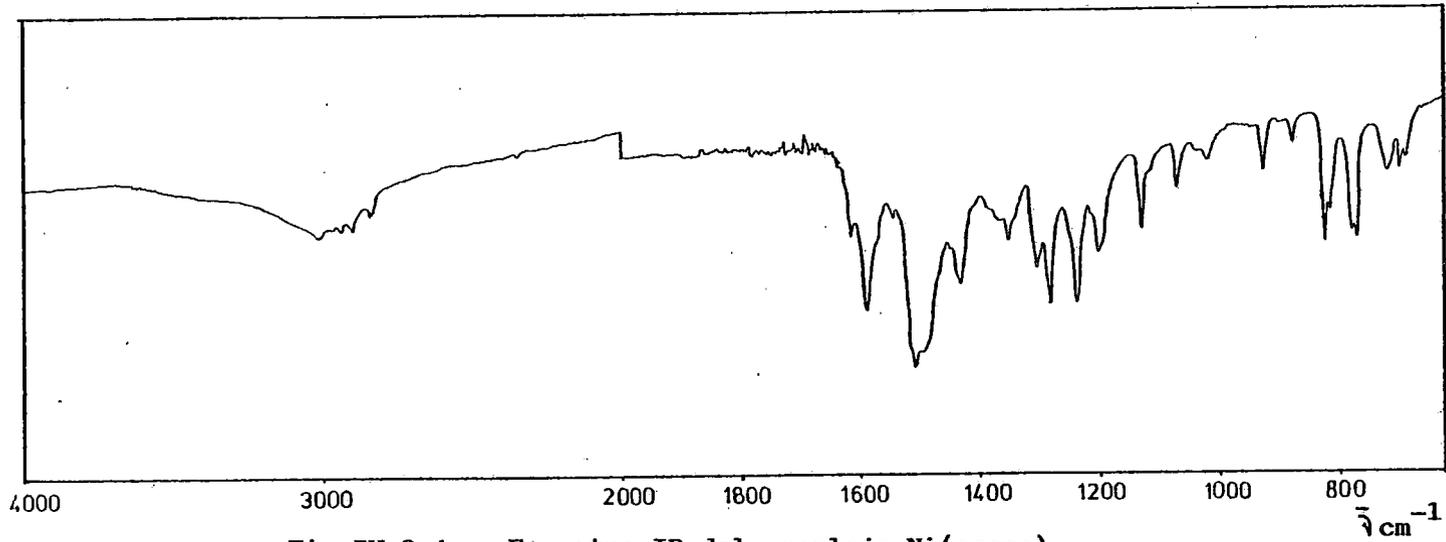


Fig.IV.2.4.- Espectro IR del complejo Ni(aacen).

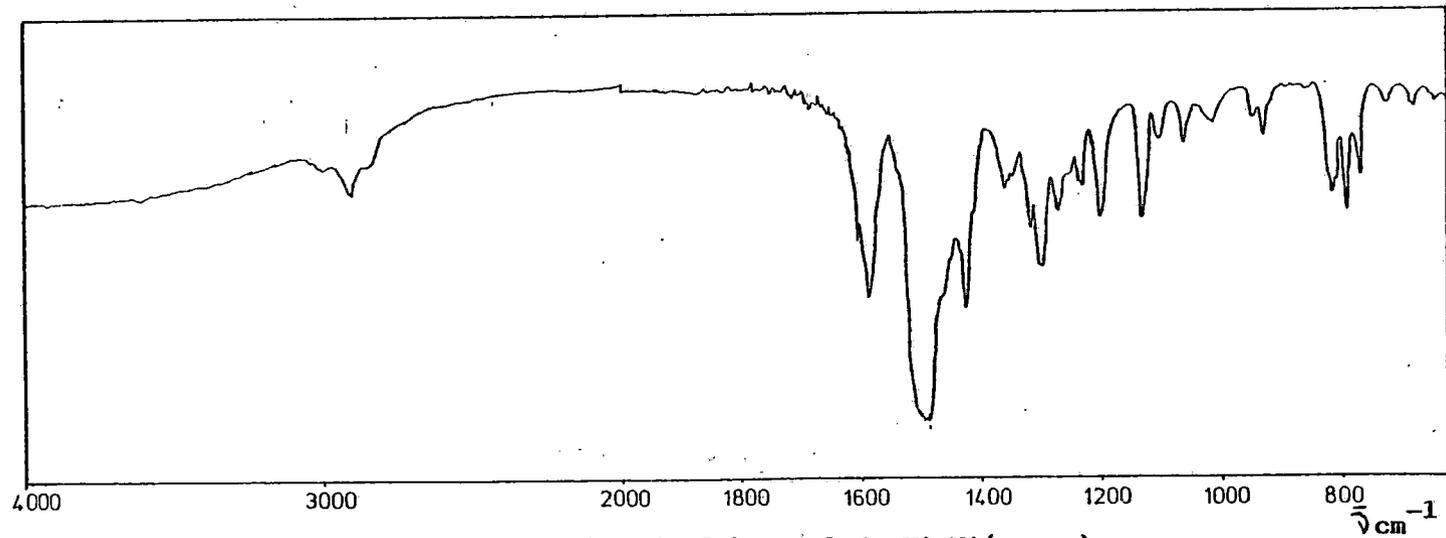


Fig.IV.2.5.- Espectro IR del complejo Ni-Ni(aacen).

#### IV.3.- PROPIEDADES MAGNETICAS

Se ha utilizado el método Gouy descrito en la sección II.3, a la que haremos referencia a lo largo de la discusión siguiente.

En todas las determinaciones experimentales de susceptibilidades magnéticas de este capítulo se usó siempre el mismo tubo, cuyas constantes  $B$ , calculadas de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado II.3.1, son las siguientes:

$$B(0.8) = 892.35 \times 10^{-6} \text{ cgs}$$

$$B(1.1) = 502.12 \times 10^{-6} \text{ cgs}$$

con un volumen de muestra de 0.328ml.

##### IV.3.1.- Comportamiento magnético del complejo Cu(aacen) .-

En la tabla IV.3.1 se muestran los datos experimentales obtenidos para este complejo. Las medidas se realizaron a una temperatura de 20°C.

Tabla IV.3.1.-Datos experimentales del complejo Cu(aacen) .-

pesadas					
	sin campo	con campo		incremento de peso	
		0,8	1,1	0,8	1,1
Tubo vacio	6,92100	6,92045	6,92000	0,00060	0,00100
Tubo lleno	7,10231	7,10227	7,10229	-0,00004	-0,00002
W=	0,18131			w = 0,00056	w = 0,00098
				0,8	1,1

Tabla IV.3.2.- Contribución diamagnética de los átomos en el complejo Cu(aacen) .-

átomos	n(i)	X(i)x10 <sup>+67</sup>	n(i).X(i)x10 <sup>+6</sup>
C	24	-6,00	-144,00
H	26	-2,93	-76,18
O(alcohol)	2	-4,61	-9,22
O(cetona)	2	+1,73	+3,46
N	2	-5,57	-11,14
Cu	1	-12,80	-12,80
			$\sum n(i).X(i) = -249.88 \times 10^{-6}$

Tabla IV.3.3.- Corrección de constitución Cu(aacen) .-

tipo de enlace	n. de enlaces	corrección por enlace $\times 10^{+6}$	corrección total $\times 10^{+6}$
aromáticos	12	-0,24	-2,88
C=N-R	2	8,20	16,40
C=C	2	5,5	11,0
			= 24,5 $\times 10^{+6}$

La susceptibilidad magnética gramo para cada valor del campo se obtuvo al sustituir los valores experimentales en la Ec.I:

$$X_g(0,8) = 2,81 \times 10^{-6}$$

$$X_g(1,1) = 2,77 \times 10^{-6}$$

y el valor medio:

$$X_g(\text{media}) = 2,79 \times 10^{-6}$$

Teniendo en cuenta que el análisis elemental y la determinación por absorción atómica del cobre corresponde a un complejo interno, con una relación metal/ligando igual a 1/1, el peso molecular será 470,02. Aplicando la Ec.II obtenemos la susceptibilidad gramo.

$$X_m = (2,79 \times 10^{-6}) \times 470,02 = 1311,4 \times 10^{-6}$$

Mediante la Ec.III se calcula la corrección diamagnética,  $\chi_d$ . Los datos y el cálculo de  $\sum n(i)\chi(i)$  se muestran en la Tabla IV.3.2. El cálculo de la corrección de constitución se da en la Tabla IV.3.3. Con estos obtenemos que:

$$\chi_d = \sum n(i)\chi(i) + \lambda = (-249.9 + 24.5) \times 10^{-6} = -225.4 \times 10^{-6} \text{ cgs}$$

y la susceptibilidad iónica será:

$$\chi = \chi_m - \chi_d = 1311.4 \times 10^{-6} - (-225.4 \times 10^{-6}) = 1536.8 \times 10^{-6} \text{ cgs/átomogrammo.}$$

y el momento magnético efectivo se obtiene sustituyendo en la Ec.V, teniendo en cuenta que  $T = 293\text{K}$ .

$$\mu(\text{ef}) = 2,828 \sqrt{(1536.8 \times 10^{-6}) \times (293)} = 1,89 \text{ M.B.}$$

#### IV.3.2.- Determinación de las propiedades magnéticas del complejo Cu-Cu(aacen).-

En la tabla IV.3.4 se muestran los resultados obtenidos para este complejo. Las medidas se realizaron a una temperatura de 220°.

Tabla IV.3.4.- Datos experimentales del complejo Cu-Cu(aacen).-

```

=====
                pesadas
-----
sin_campo   con_campo   incremento de peso
                0.8     1.1     0.8     1.1
Tubo vacio   6,92147   6,92088   6,92044   0,00059   0,00103
Tubo llenc   7,08967   7,08941   7,08918  -0,00026  -0,00049
W= 0,16820                                     w =0,00033 w =0,00054
                                     0,8         1,1
=====

```

Tabla IV.3.5.- Contribución diamagnética de los átomos del complejo Cu-Cu(aacen) .-

```

=====
atomos      n(i)      X(i)x10+6      n(i).X(i)x10+6
-----
C           24       -6.00          -144.00
H           24       -2.93          -70.32
O(alcohol)  2        -4.61          -9.22
O(cetona)   2         1.73           3.46
N           2        -5.57          -11.14
Cu          1       -12.80          -25.60
                                     Σ n(i).X(i) = -256.82x10-6
=====

```

La susceptibilidad magnética gramo para cada valor del campo se obtuvo al sustituir los valores experimentales en la Ec.I:

$$X_g(0,8) = 1,81 \times 10^{-6}$$

$$X_g(1,1) = 1,67 \times 10^{-6}$$

y el valor medio:

$$X_g(\text{medio}) = 1,74 \times 10^{-6}$$

Teniendo en cuenta el análisis elemental y la determinación del cobre por absorción atómica, el peso molecular será de 531,55. Puesto que conocemos el peso molecular y la susceptibilidad gramo, podemos aplicar la Ec.II.

$$X_m = (1,74 \times 10^{-6} \times 531,55) = 924,9 \times 10^{-6}$$

Mediante la Ec.III se calcula la corrección diamagnética,  $X_d$ . Los datos y el cálculo de  $\sum n(i) \cdot X(i)$  se muestran en la Tabla IV.3.6. El cálculo de la corrección de constitución se da en la Tabla IV.3.7. Con estos obtenemos que:

$$X_d = (-256.8 + 24.5) \times 10^{-6} = 232.3 \times 10^{-6}$$

y la susceptibilidad iónica será:

$$X = X_m - X_d = 924,9 \times 10^{-6} - (-232.3 \times 10^{-6}) = 1157.2 \times 10^{-6} \text{ cgs/átomogramo.}$$

y el momento magnético efectivo por cada ion Cu(II) será:

$$\mu_{(ef)} = 2.828 \sqrt{\frac{1169.9 \times 10^{-6}}{2}} \cdot 295.2 = 1.17 \text{ M.B.}$$

**IV.3.3.- Comportamiento magnético del complejo Ni(aacen) .-**

En la tabla IV.3.6 se muestran los datos experimentales para este complejo, obtenidos a 21C.

El hecho de que la fuerza neta ejercida por el campo sobre la muestra sea negativa indica que el producto es diamagnético.

**Tabla IV.3.6.-Datos experimentales del complejo Ni(aacen).-**

```

=====
----- pesacas -----
sin campo   con campo   incremento de peso
-----0.8-----1.1-----0.8-----1.1-----
Tubo vacio  6.92148    6,92088    6,92048    0,00060    0,00100
Tubo llenc  7.09035    7.08973    7.08933    -0.00062    -0.00102
W= 0,17887                                w -=0.00002 w -=0.00002
                                           0,8                               1,1
=====

```

IV.3.4.- Comportamiento magnético del complejo Ni-Ni(aacen).-

En la tabla IV.3.7 se muestran los resultados obtenidos para este complejo. Las medidas se realizaron a una temperatura de 19,3C. Las constantes B y el volumen de muestra se han especificado al principio de esta sección.

Tabla IV.3.7.- Datos experimentales del complejo Ni-Ni(aacen).-

=====

-----pesadas-----

	sin campo	con campo		incremento de peso	
		0,8	1,1	0,8	1,1
Tubo vacío	6,92110	6,92052	6,92008	0,00058	0,00102
Tubo lleno	7,08898	7,09022	7,09118	0,00124	0,00220
W=	0,16788			w = 0,00182	w = 0,00322
				0,8	1,1

=====

La susceptibilidad magnética gramo para cada valor del campo se obtuvo al sustituir los valores experimentales en la Ec.I:

$$X_g(0,8) = 9,73 \times 10^{-6}$$

$$X_g(1,1) = 9,69 \times 10^{-6}$$

y el valor medio:

$$X_g(\text{medio}) = 9,71 \times 10^{-6}$$

Teniendo en cuenta el análisis elemental y la determinación del níquel por absorción atómica, que indica una

relación metal/ligando igual a 2/1, el peso molecular será de 521.8. Puesto que conocemos el peso molecular y la susceptibilidad gramo, podemos aplicar la Ec.II.

$$X_m = (9,71 \times 10^{-6} \times 521,8) / 2 = 5066.7 \times 10^{-6}$$

Utilizaremos el mismo valor de corrección diamagnética ( $X_d$ ) utilizado para el complejo Cu-Cu(aacen), puesto que es el mismo ligando ( $X_d = 232.3 \times 10^{-6}$ ). Por tanto, la susceptibilidad iónica será:

$$\begin{aligned} X &= X_m - X_d = 5066.7 \times 10^{-6} - 232.3 \times 10^{-6} = \\ &= 5299.0 \times 10^{-6} \text{ cgs/mol} \end{aligned}$$

El ion Ni(II) presenta un valor importante del paramagnetismo independiente de la temperatura (P.I.T. =  $193 \times 10^{-6}$  cgs/mol), por lo que debemos tenerlo en cuenta en el cálculo del momento magnético efectivo (9)(10)(11). Debemos tener en cuenta, además, que existen dos iones Ni(II) por cada molécula. Por tanto, el momento magnético efectivo será:

$$\begin{aligned} \mu_{(ef)} &= 2.828 \sqrt{\frac{(-2(P.T.I.))}{2} T} = \\ &= 2.828 \sqrt{\frac{(5267.03 \times 10^{-6} - 2 \times (193 \times 10^{-6}))}{2} (292)} = \\ &= 2.39 \text{ M.B.} \end{aligned}$$

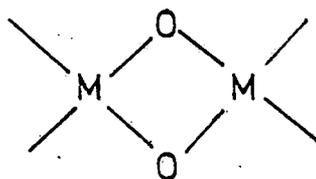
#### IV.3.5.- Discusión de los momentos magnéticos de los complejos Cu(aacen) y Cu-Cu(aacen) .-

El análisis del complejo mononuclear de Cu(II) indican que se trata de complejos con una relación metal/ligando=1/1, sin moléculas adicionales de disolvente. De acuerdo con la discusión mantenida en el apartado II.3.6, el valor de momento magnético efectivo para este complejo (1.89M.B.), parece indicar que se trata de un complejo con una geometría básicamente cuadrada plana entorno al ion central.

Los análisis del complejo dinuclear de Cu(II) con el ligando aacen indican que se trata de un complejo con una relación metal/ligando=2/1, sin moléculas adicionales de disolvente. El momento magnético efectivo, 1.17M.B., obtenido considerando que los dos iones Cu(II) contribuyen en la misma medida al comportamiento magnético global de la molécula, es inferior al esperado para la contribución sólo de spin (1.73M.B.). Valores próximos (1.13M.B. y 1.30M.B.) han sido obtenidos para complejos dinucleares similares por Fenton y Col. (1).

Según se ha discutido ya en trabajos anteriores realizados en nuestro Departamento (11)(12)(13), el ion Cu(II) forma frecuentemente dímeros o polímeros en los que las distancias Cu-Cu, son lo bastante cortas como para dar lugar a interacciones metal-metal. Estas interacciones han sido descritas como debidas a un acoplamiento antiferromagnético entre los spines desapareados en los iones Cu(II) y, al parecer, el mecanismo de interacción se establece por medio de

oxígenos



**Fig. IV.3.1.-**

puente del tipo de la Fig. IV.3.1. En nuestro caso, este comportamiento magnético anómalo está justificado en mayor medida, ya que al disponer el ligando de dos huecos para la coordinación permitiendo la formación de complejos binucleares, existirán dos grupos carbonilos puente a través de los cuales se establecerían las interacciones entre los spines electrónicos.

Este dato experimental, sin embargo, no nos permite especificar, por sí sólo, la estereoquímica particular alrededor de cada ion metálico. Hemos de recurrir, para ello, a la interpretación de los espectros electrónicos.

#### IV.3.6.- Discusión de los momentos magnéticos de los complejos Ni(aacen) y Ni-Ni(aacen) .-

##### Complejo Ni(aacen).-

El análisis elemental del complejo Ni(aacen) indica que se trata de un complejo con una relación metal/ligando de 1/1, que no contiene moléculas adicionales de disolvente.

Los huecos de coordinación que posee el ligando aacen, ( $N_2O_2$ ) y ( $O_2O_2$ ), son ambos tetracoordinantes. Es decir, en el

complejo mononuclear Ni(aacen), el ion metálico sería tetracoordinado, independientemente del tipo de hueco que ocupe, siempre que no exista polimerización. No obstante, según se ha comprobado mediante espectroscopia Ir (sección IV.2) el Ni(II) se halla alojado en el hueco  $N_2O_2$ . En el complejo Ni(aacen) podría existir polimerización a través de los oxígenos fenólicos de moléculas vecinas, que se colocarían en el eje perpendicular al plano de la molécula, transformando el complejo tetracoordinado en exacoordinado o, en caso de dimerización, pentacoordinado. La exacoordinación supondría una estructura octaédrica, que contendría electrones desapareados y, por tanto, el complejo presentaría paramagnetismo. Esta situación de polimerización, que se presenta en complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) y Zn(II), comentados previamente (Sec.II.3.3), debe ser descartada en este caso, dado el comportamiento magnético del complejo.

El complejo Ni(aacen) es diamagnético, según se deduce de los datos experimentales aportados por la Tabla IV.3.6. Es de esperar, por tanto, un entorno cuadrado plano alrededor de cada ion central o, en caso de dimerización, una esteoquímica de pirámide cuadrada. Debemos descartar, en principio, la posibilidad de una esteoquímica de bipirámide trigonal, puesto que esta geometría supondría una gran distorsión del hueco  $N_2O_2$  en el que se encuentra alojado el ion metálico.

En la sección correspondiente a los espectros electrónicos, se discutirán más ampliamente los aspectos estructurales de este complejo.

### Complejo Ni-Ni(aacen).-

El análisis del complejo es indicativo de un complejo con una relación metal/ligando de 2/1, sin moléculas de disolvente.

El momento magnético efectivo por ion Ni(II) obtenido para el complejo Ni-Ni(aacen) ( $\mu_{ef} = 2.40 \text{ M.B.}$ ) es mucho más pequeño que el debido sólo al spin ( $2.83 \text{ m.B.}$ ). Esto podría ser explicado en dos formas diferentes (3)(10):

- a) Por un apareamiento de spines de tipo antiferromagnético, que disminuiría el momento magnético.
- b) Por formación del complejo binuclear con un átomo paramagnético y otro diamagnético.

El espectro electrónico, como veremos en la sección IV.5, apoya esta última posibilidad. No debemos olvidar que las diferencias en los espectros electrónicos entre las distintas estereoquímicas en torno al Ni(II) son tan claras, que pueden ser consideradas como un diagnóstico de las mismas (1)(3).

Teniendo en cuenta, por consiguiente, el segundo caso el momento magnético, considerando que sólo existe un ion paramagnético, será:

$$\begin{aligned}\mu_{(ef)} &= 2.828 \sqrt{(X-(P.I.T.))} = \\ &= 2.828 \sqrt{(5267.03 \times 10^{-6} - 193 \times 10^{-6}) \times 292.5} = \\ &= 3.46 \text{ M.B.}\end{aligned}$$

Este valor del momento magnético efectivo encaja dentro de los valores usuales de complejos paramagnéticos octaédricos de Ni(II). que suelen estar comprendidos entre 2.9 y 3.5 M.B. (14)(15) y concuerda con los obtenidos por otros autores en complejos dinucleares muy parecidos (10)(3).

#### IV.4.- ESPECTROS DE RMN <sup>1</sup>H DEL COMPLEJO Ni(aacen).-

La sustitución de los protones ácidos de un ligando por un átomo metálico, en un complejos diamagnético, causa, en general, sólo pequeños cambios en el espectro RMN, es decir, las posiciones de las resonancias no sufren un desplazamiento apreciable al pasar del espectro del ligando libre al de los complejos (16)(17).

El complejo Ni(aacen) es diamagnético en estado sólido, como se ha visto en la sección anterior, y se mantiene diamagnético en disolución en cloroformo.

Se ha realizado el espectro RMN <sup>1</sup>H del complejo Ni(aacen) en cloroformo deuterado, Fig.IV.4.3. Posteriormente se trató la disolución con unas gotas de agua deuterada, obteniéndose un segundo espectro (Fig.IV.4.4).

#### Discusión y asignación de las señales.-

En la Fig.IV.4.1 se muestran las estructuras que consideramos más probables para el complejo Ni(aacen). La tabla IV.4.1 recoge las señales del espectro RMN del ligando y del complejo. La señal que se observa a 4,9 $\delta$  es debida a HCO (18).

Dado que el análisis elemental (sección IV.1) muestra que

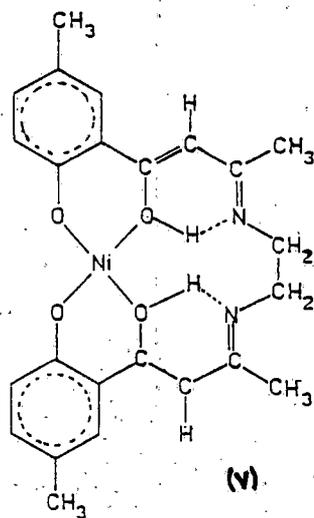
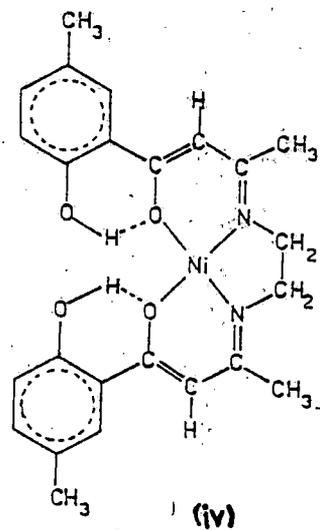
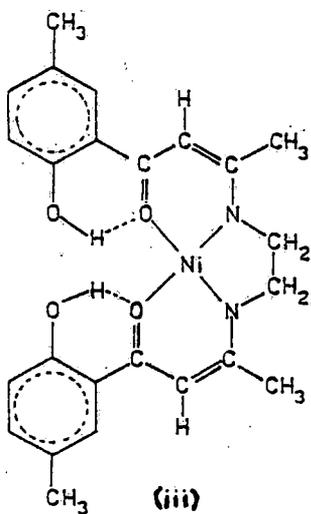
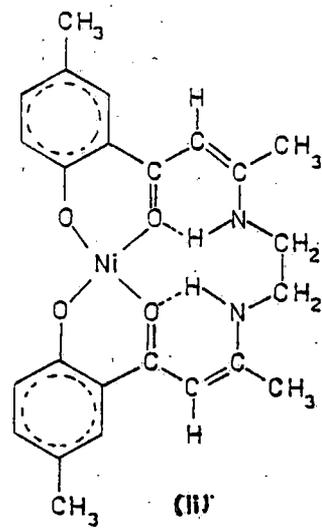
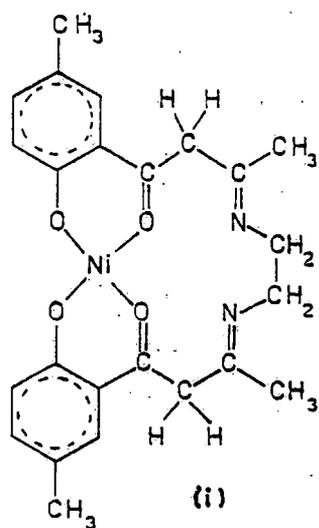


Fig.IV.4.I.- Probables estructuras del complejo Ni(aacen).

es un complejo con una relación metal/ligando 1/1, y dado que el ligando tiene dos huecos de coordinación ( $\text{C}_2\text{O}_2$ ) y ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ), el problema que se plantea consiste en decidir en que hueco se encuentra alojado el metal. El espectro RMN nos va a permitir resolverlo, aun cuando habremos de tener en cuenta las demás técnicas.

Analicemos que señales son de esperar y cuales no para cada una de las estructuras propuestas (Fig.IV.4.1).

Para la estructura (I) no debe existir ninguna de las señales, a campos bajos, correspondientes a los protones ácidos del complejo, es decir, N-H y O-H. Además, los protones vinílicos del ligando aparecerán como protones metilén y la integral corresponderá a cuatro protones, y no a dos.

Para la estructura (II) los protones N-H aparecerán como señales anchas, debido a la relajación del cuadrupolo a que da lugar el  $^{14}\text{N}$ . Debe existir acoplamiento NH-CH, entre el protón N-H y los protones metilén, por lo que la señal correspondiente a estos últimos debe presentarse como un doblete, como sucede en el ligando.

Las estructuras III y IV deben presentar el mismo espectro RMN. Ahora bien, si el metal se aloja en el hueco  $\text{N}_2\text{O}_2$ , el complejo quedaría mejor descrito por la estructura de la Fig.IV.4.2, puesto que las estructuras III y IV deben tener el mismo peso. Esta estructura requeriría que se presentase la señal de los protones fenólicos, que debería ser aguda y su integral correspondería a dos protones. Los protones metilén deberían aparecer como un singulete, dado que no habría acoplamiento con los protones N-H, puesto que en este caso no

existirían.

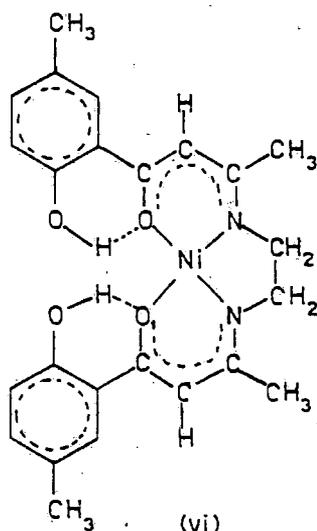


Fig. IV.4.2.

La estructura (V) ha sido propuesta por Fenton y col. para el complejo mononuclear  $\text{Cu}(\text{aapen}) \cdot \text{HCCl}_3 (\text{O}_2\text{O}_2)$ , apoyándose en el espectro Ir, aunque no ha sido resuelta por R-X (3). Sin embargo, si ha sido determinada la estructura del complejo  $\text{UG}_2(\text{daaen})$  por R-X (19) y es del tipo de la descrita por (V). Por tanto, no podemos descartar (V) a priori.

Un análisis rápido del espectro nos lleva a descartar las estructuras I y II:

La "I" porque exigiría que los protones vinílicos se presentasen como metilén, con una integral correspondiente a cuatro protones, cosa que no sucede.

La "II" porque requeriría que la señal de los protones N-H se presentase ancha y, además, que existiera acoplamiento entre estos y los protones metilén, como sucede en el ligando. Sin embargo, la señal a campos bajos es aguda y la de los

protones metilén (Hc) es un singulete.

El espectro RMN del complejo Ni(aapen) (Fig.IV.4.3) es concordante con la estructura "V", sin embargo, debemos descartarla ya que el espectro Ir indica que los oxígenos fenólicos no están coordinados al metal, según se discutió en la sección IV.4.

La estructura representada en la Fig.IV.4.2 está en acuerdo con el espectro obtenido (Fig.IV.4.3), tal como se comprueba al efectuar un análisis detallado de cada una de las señales, que a continuación pasaremos a discutir.

#### (i) Protones metilo.-

Las señales de los protones metilo Ha y Hb, a 2,19 y 1,88 $\delta$ , respectivamente, poseen integrales correspondientes a seis protones cada una (tabla IV.4.1).

Si la estructura representada en la Fig.IV.4.2 es la adecuada, deberíamos esperar un mayor desplazamiento de la señal de los protones Hb, que la de los protones Ha, con respecto a las del ligando, puesto que los primeros están más próximos al metal. Efectivamente, el desplazamiento para los protones Ha es tan solo 0,05 $\delta$ , mientras que para los protones Hb es de 0,18 $\delta$  (tabla IV.4.1).

#### (ii) Protones metilén (Hc).-

Estos protones se presentan a 3,04 $\delta$  y con una integral correspondiente a cuatro protones. El hecho de que esta señal sea un singulete, descarta la estructura II, puesto que si el nitrógeno estuviese unido a un protón, debería existir

acoplamiento (NH-CH<sub>2</sub>), entre el protón amino y los protones metilén, como sucede en el ligando.

**(iii) Protones vinílicos Hd.-**

Estos protones vinílicos se presentan a 5,54δ como un sigulete. La existencia de esta señal, con una integral correspondiente a dos protones, descarta la estructura I. Esta estructura exigiría que esta señal tuviese una integral correspondiente a cuatro protones.

**(iv).- Protones aromáticos.-**

Presentan una señal compleja, puesto que los acoplamientos son múltiples, a 6,8-7,5δ. La señal correspondiente al cloroformo sin deuterar resuena en este mismo rango.

**(v).- Protones ácidos.-**

Si estos protones fuesen N-H, la señal debería presentarse ancha, como sucede en el ligandos Aacen (sección III.3) y Tryaap y Trymdk (sección VI.3). Por tanto, la señal que se presenta a 10,32δ, como un singulete muy agudo y con una integral correspondiente a dos protones, la asignamos a los protones O-H. Esto apoya la estructura propuesta en la Fig.IV.4.2.

El gran desplazamiento de esta señal, con respecto a la del ligando libre, la atribuímos al hecho de que los oxígenos cetónicos se han coordinado al metal. Debido a la coordinación los enlaces de hidrógeno son más débiles en el complejo y, por

tanto, estos protones están menos desapantallados.

Tabla IV.4.1.- Señales RMN del ligando Aacen y del complejo Ni(aacen) .-

<u>ligando</u>				<u>complejo</u>			
metilo(Ha)	2,24	S	6	2,19	S	6	
metilo(Hb)	2,06	S	6	1,88	S	6	
metilén	3,60	D	4	3,04	S	4	
vinil	5,68	S	2	5,54	S	2	
aromat.	6,8-7,5	C	6	6,8-7,5	C	6	
N-H	11,11	S,A	2	-----			
O-H(fenol)	13,10	S	2	10,32	S	2	

S= singulete; C= señal compleja; A= ancho.

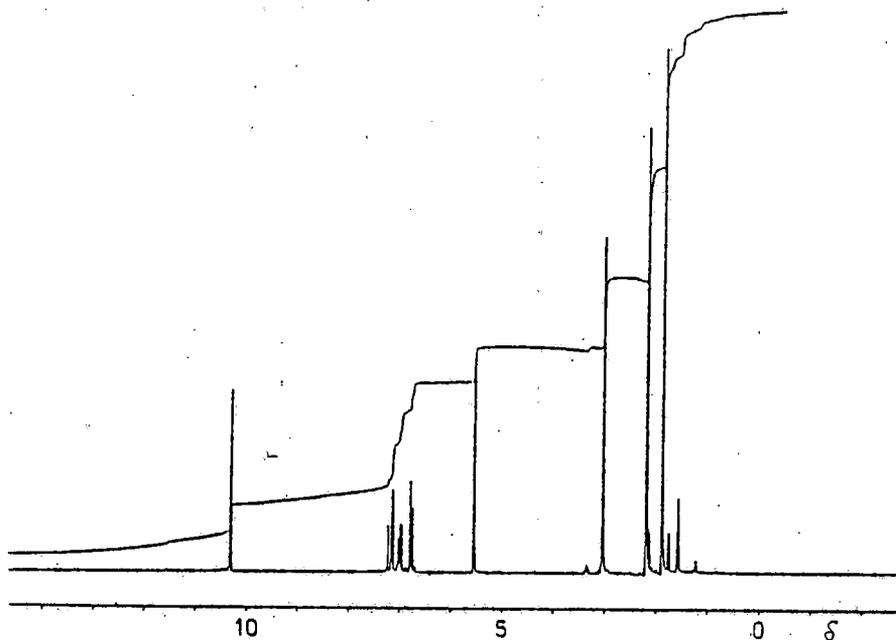


Fig.IV.4.3.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del complejo Ni(aacen).  
en disolución de  $\text{DCCl}_3$ .

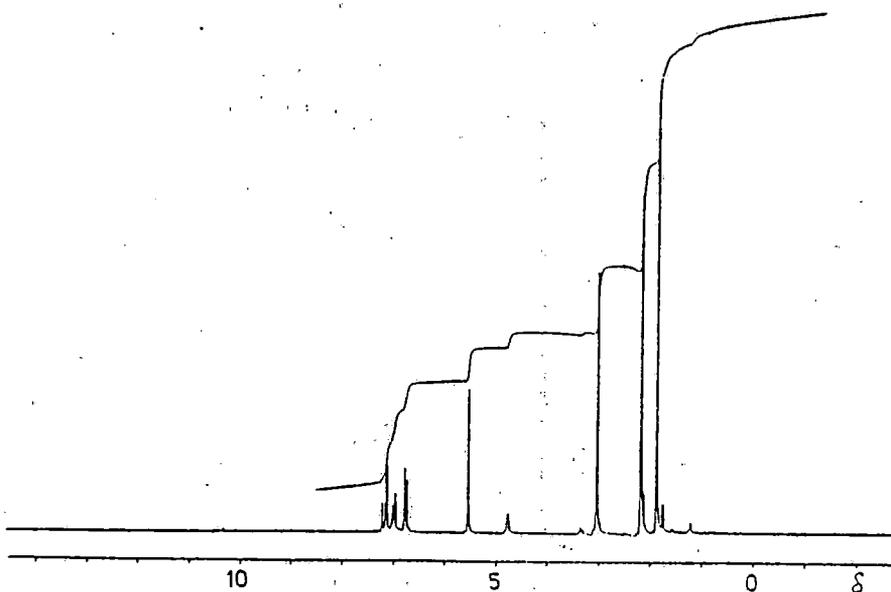


Fig.IV.4.4.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del complejo Ni(aacen).  
en disolución de  $\text{DCCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$ .

#### IV.5.- ESPECTROS ELECTRONICOS .-

Se han realizado los espectros electrónicos de los cuatro complejos en estado sólido por reflectancia difusa, empleando sulfato de bario como agente dispersante y como referencia. Las concentraciones fueron del orden del 10-15%.

Se realizaron, también, los espectros electrónicos en cloroformo y piridina de los complejos Cu(aacen), Ni(aacen) y Ni-Ni(aacen). Dada la baja solubilidad del complejo dinuclear Cu-Cu(aacen) no fue posible realizar para éste el espectro en disolución cloroformo.

##### IV.5.1.- Complejo Cu(aacen).-

El espectro electrónico en estado sólido de reflectancia difusa y en disolución de cloroformo, presenta una banda a 540nm y un débil hombro a 620-680nm.

La banda de campo de ligando a 540nm se ha encontrado, también, en la misma posición en los espectros electrónicos de los compuestos similares Ia(R'=H, R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), Ib(R'=H, R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (1), Ic(R'=CH<sub>3</sub>, R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (3), Iia(R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) y Iib(R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (10), (Fig.IV.5.1) sugiriendo un entorno básicamente cuadrado plano. El hombro

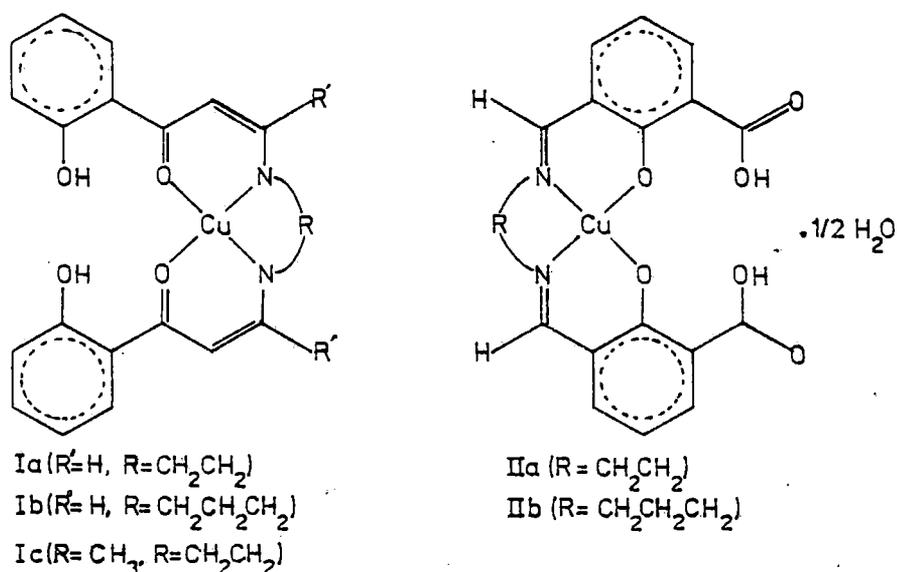


Fig. IV.5.1

a 620-680nm, en cambio, no se presenta en los espectros de estos complejos, ni en estado sólido, ni en disolución.

En disolución en piridina se presenta una sola banda, ancha, a 575nm. La posición y la forma de la misma parecen indicar que la banda a 540nm (en estado sólido y en disolución en cloroformo) se ha desplazado hacia menores energías, enmascarando el hombro a 620-680nm. No se puede descartar, sin embargo, la posibilidad de la coordinación de dos átomos de piridina al ión metálico, puesto que, como es bien sabido, los complejos de Cu(II) con estructura próxima a la octaédrica (distorsión de Jahn-Teller), presentan una banda en los alrededores de 600nm., que a veces se resuelve en tres componentes asignadas a transiciones  $d-d$  y  $d-\pi^*$  (20).

El hombro a 620-680, tanto en estado sólido como en disolución en cloroformo, sugiere una mayor distorsión del

entorno básicamente cuadrado plano en los complejos Ia, Ib y Ic, hacia una estructura más distorsionada (seudotetraédrica) en nuestro caso (12)(21). Esta mayor distorsión está en consonancia con el mayor valor del momento magnético efectivo, 1.86M.B., ( $\mu = 1.63$ , para Ic(3)) según se discutió ya en la sección II.4 y podría ser debido a los mayores impedimentos estéricos introducidos ahora en la molécula por los grupos metilos en R' y en posición "para" respecto del OH de los anillos bencénicos.

#### IV.5.2.- Complejo Cu-Cu(aacen) .-

El espectro electrónico de reflectancia difusa del complejo Cu-Cu(aacen) presenta una banda ancha centrada a 650nm, otra más débil a 580nm, y un hombro, solapado con la de 650nm, en la zona 700-800nm. La banda 580nm se ha

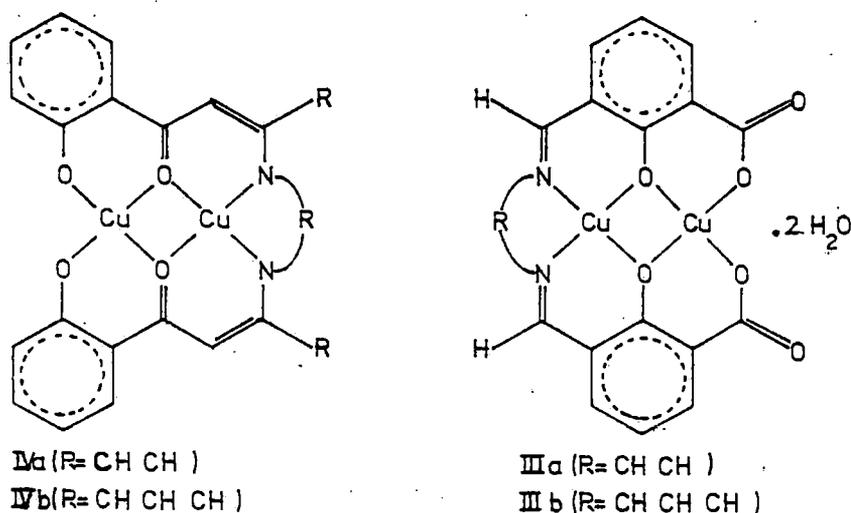


Fig. IV.5.2

encontrado también en el espectro de R.D. de los complejos IIIa(R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), IIIb(R=CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) y IV (Fig.IV.5.2). Los complejos IIIa y IIIb son amarillo-marrón, mientras que el IV es verde como en nuestro caso. Esta banda a 580nm se asigna en el primero de ellos al entorno básicamente cuadrado plano del cromóforo cis-Cu(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), con un ligero giro entre los planos cis(N-Cu-O). El desdoblamiento, en nuestro caso, 580 y 650nm, sugiere una mayor distorsión del entorno cuadrado plano, que atribuimos, como en el complejo mononuclear, a los mayores impedimentos estéricos de la molécula. El desplazamiento a menores energías de la banda (540nm en el Cu(aacen) y 580nm en el Cu-Cu(aacen)) puede ser debido a que esta banda es afectada por la presencia de otro átomo de Cu en el compartimento próximo, O<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3).

El hombro a 700-800nm se presenta en los complejos IIIa y IIIb como una banda centrada a 740nm y la asignan estos autores al cromóforo Cu(O<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). (Fenton y col. (3) no mencionan esta banda, probablemente, por estar enmascarada por la banda de 570nm). La aparición de la banda en la misma zona del espectro que la que se presenta en el Cu(sal-N-CH<sub>3</sub>) (21), a aproximadamente 700nm) cuya estructura determinada por R-X indica que el ángulo diédrico entre los planos de coordinación alrededor del ion metálico es cero, parece confirmar un entorno básicamente cuadrado plano Cu(O<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), o con una distorsión pequeña como la que se presenta en el complejo bis((2-hidroxyacetofenona)etilendiamina)Cu(II) (21).

No puede descartarse, sin embargo, la posibilidad de una dimerización (Fig.IV.5.3) ya que en complejos con ligandos

pentacoordinados con estructura de pirámide cuadrada, la banda de campo de ligando aparece en los alrededores de los 800nm, según hemos discutido en trabajos anteriores realizados en nuestro Departamento (13)(22).

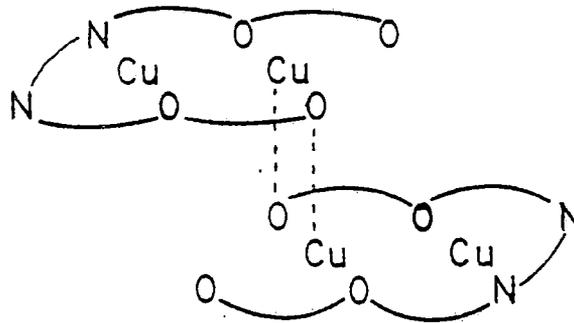


Fig. IV.5.3

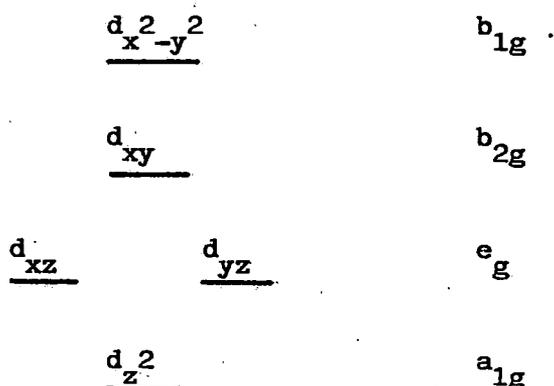
#### IV.3.3.- Complejo Ni(aacen).-

Los complejos pentacoordinados de spin bajo (pirámide cuadrada, bipirámide trigonal), diamagnéticos, que el Ni(II) forma principalmente con ligandos que contengan P, As, S o Se como átomos dadores, presentan bandas intensas ( $\epsilon = 4500$ ) en el visible ( $\sim 700\text{nm}$ ) (23). La ausencia de las mismas en los espectros del complejo Ni(aacen), Fig. IV.5.3, excluye la posibilidad de estereocéntricas de este tipo que implicarían dimerizaciones a través de los oxígenos catiónicos de moléculas adyacentes.

Debemos centrar la discusión, por consiguiente, dado el

comportamiento magnético del Ni(aacen), en torno a la estructura cuadrada plana.

Los complejos cuadrados planos de Ni(II), con un estado fundamental  $^1A_{1g}$  no presentan bandas por encima de los 1000nm, ya que la energía de separación entre el orbital  $d_{x^2-y^2}$  y el  $d_{xy}$  es siempre mayor que  $10,000\text{cm}^{-1}$ , pero deben presentar una banda intensa ( $\epsilon=50-500$ ) en la región de 400-670nm, comunmente asignada a la transición  $^1A_{1g} \longrightarrow ^1A_{2g} (b_{2g} \longrightarrow b_{1g})$  y, frecuentemente, otra, más intensa entre 330-440nm, asignada a la transición  $^1A_{1g} \longrightarrow ^1B_{1g} (a_{1g} \longrightarrow b_{1g})$  (27).



El complejo Ni(aacen) es verde y diamagnético, y presenta, tanto en estado sólido como en disolución en cloroformo y piridina, una banda intensa de campo de ligando en los alrededores de 570nm ( $\epsilon = 160$ ). El espectro electrónico y el comportamiento magnético son, pues, consistentes con un Ni(II) coordinado a dos nitrógenos y dos oxígenos, en un entorno cuadrado plano, análogamente, al complejo Ni(aacen) y otros similares, cuyas estructuras han sido determinadas por rayos X (1)(2).

El hecho de que el espectro en disolución en piridina sea

completamente comparable a los realizados en estado sólido y en disolución en cloroformo indica la conservación de la estructura básicamente cuadrada plana en disolventes donores. Distinto sería el comportamiento, si el Ni(II) se encontrara en el hueco  $O_2O_2$ , ya que, según Fenton y col. (3), sería de esperar oligomerización a través de los oxígenos cetónicos, produciéndose un entorno octaédrico y cambiando el comportamiento magnético de diamagnético a paramagnético.

#### IV.5.3.- Complejo Ni-Ni(aacen).-

El complejo Ni-Ni(aacen) posee un momento magnético efectivo de 3.46 MB, obtenido considerando un ion diamagnético y otro paramagnético, lo que parece indicar una esteoquímica cuadrada plana para uno de los iones Ni(II) y otra tetraédrica u octaédrica para el otro ion. Dado que, en general, los complejos tetraédricos de Ni(II) presentan una banda múltiple en los alrededores de 630nm ( $\lambda = 100$ ) (24), la ausencia de la misma en nuestros espectros excluye esta posibilidad conformacional en torno al Ni(II) en el Ni-Ni(aacen).

Los complejos octaédricos de Ni(II), con un estado fundamental  $^3A_{2g}$ , presentan tres bandas en las zonas 800-1500nm, 500-900nm y 370-530nm, de baja intensidad, correspondientes a las transiciones  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ ,  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$  y  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$  (25).

El complejo Ni-Ni(aacen) es verde y presenta en estado sólido, además de la banda a 570nm, una banda en los alrededores de 1000nm, sin resolver, debido a las limitaciones

de nuestro espectrofotómetro, puesto que sólo alcanza hasta 1100nm. Mayor es la limitación en disolución, con un alcance en el modelo de espectrofotómetro utilizado de sólo hasta 900nm y que impiden la localización de la banda de menor energía ( ${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^2T_{1g}$ ).

El espectro en estado sólido es, pues, consistente con un entorno octaédrico para un ion Ni(II) y semejante al del complejo Ni(aapen) (3) con bandas a 575nm y 1080nm, en el que uno de los iones metálicos presenta una esteoquímica cuadrada plana (hueco  $N_2O_2$ ) y el otro octaédrica (hueco  $O_2O_2$ ), según Fenton y col. (1)(3). Estos autores, siguiendo a S. Yamada (26) (quien en una extensa recopilación sobre complejos

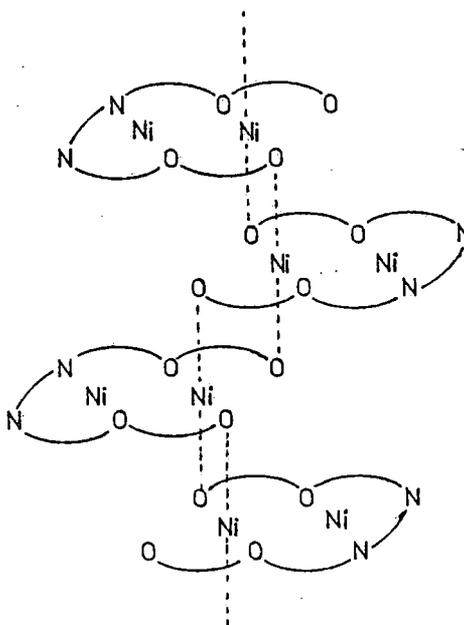


Fig.IV.5.3.

metálicos de bases de Schiff atribuye el paramagnetismo de complejos de Ni(II) de este tipo a la asociación de los originalmente cuadrados planos, diamagnéticos, para dar

especies hexacoordinadas), afirman que probablemente exista oligomerización del tipo de la descrita por la Fig.IV.5.3.

Las bandas debidas a las transiciones de mayor energía,  ${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{2g}(P)$  en un entorno octaédrico y  ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1g}$  en una estereoquímica cuadrada plana, que deben presentarse entre 370-530nm y 330-440, respectivamente, se encuentran en la zona de las bandas de transferencia de carga y de las transiciones internas del ligando. Se hace difícil, por consiguiente, la localización de las mismas y cualquier asignación que hagamos sería meramente especulativa, sin aportaciones adicionales a las estereoquímicas de los complejos. De todas las bandas que se presentan en esta zona, "tentativamente" asignamos el hombro centrado a 460nm en el espectro de ambos complejos, siguiendo la discusión mantenida en la sección II.4, a una transición interna del ligando  $\pi \rightarrow \pi^*$ , si bien no cabe descartar una transferencia de carga.

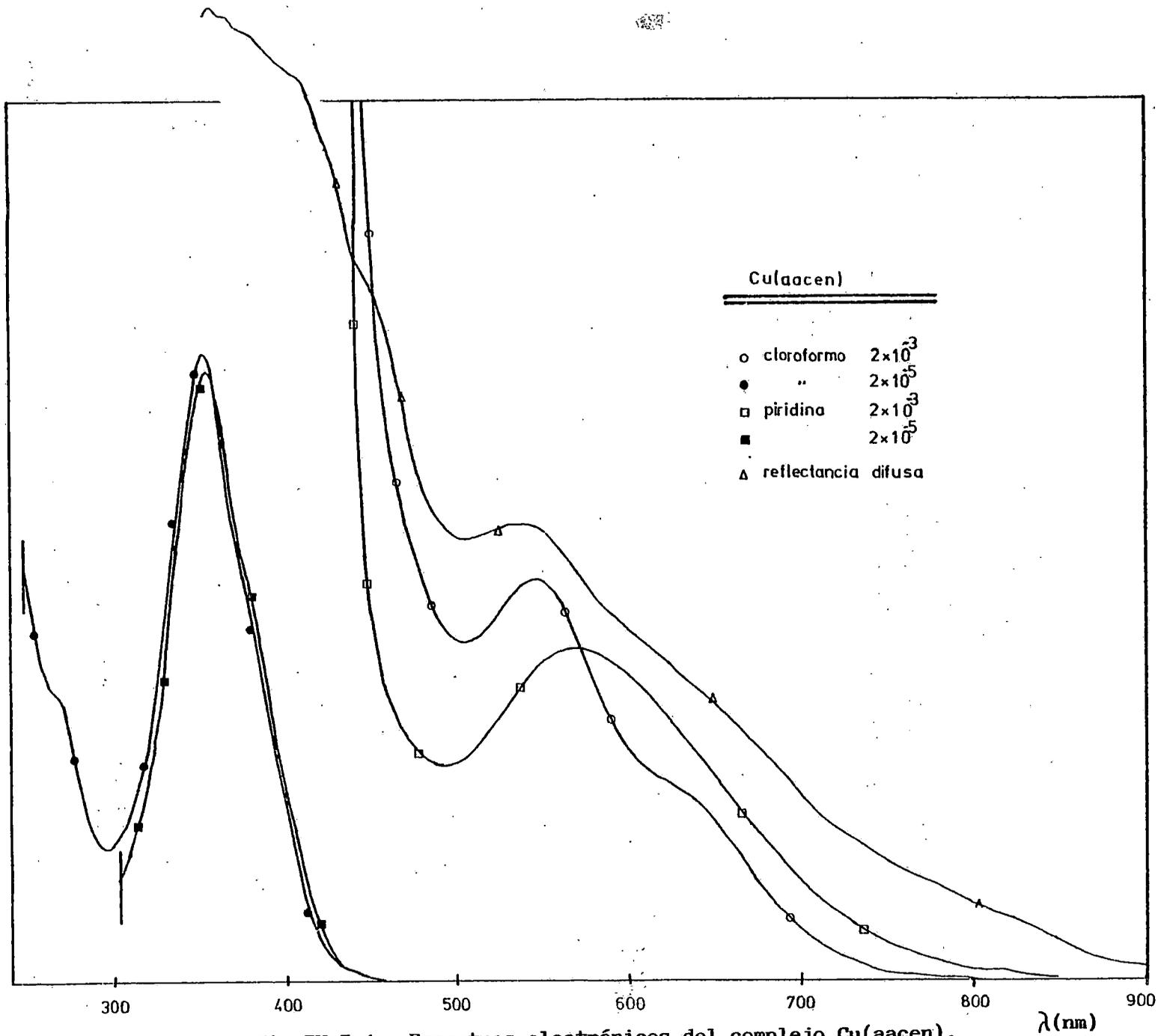


Fig.IV.5.4.- Espectros electrónicos del complejo Cu(aacen).

$\lambda$ (nm)

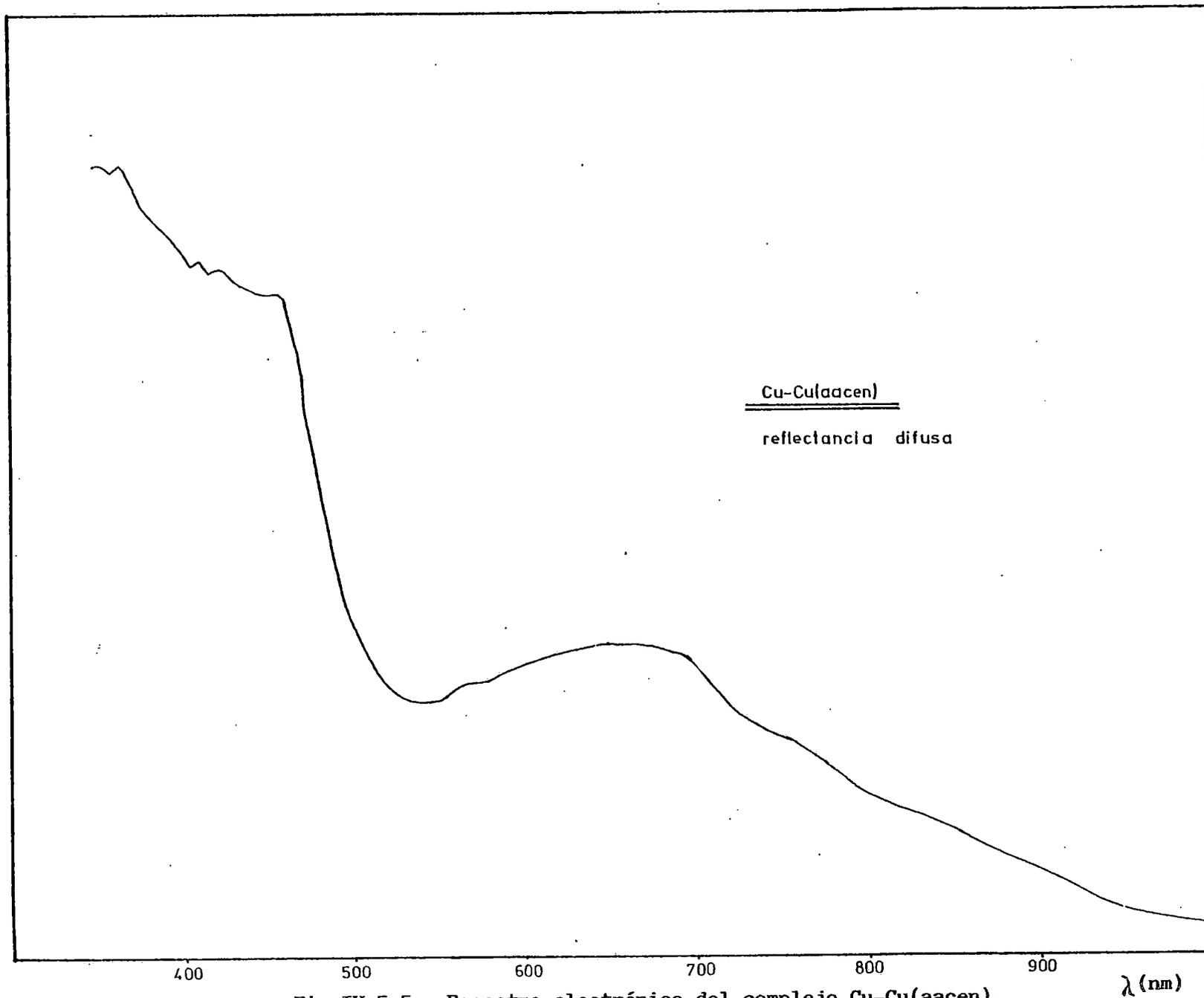


Fig.IV.5.5.- Espectro electrónico del complejo Cu-Cu(aacen).

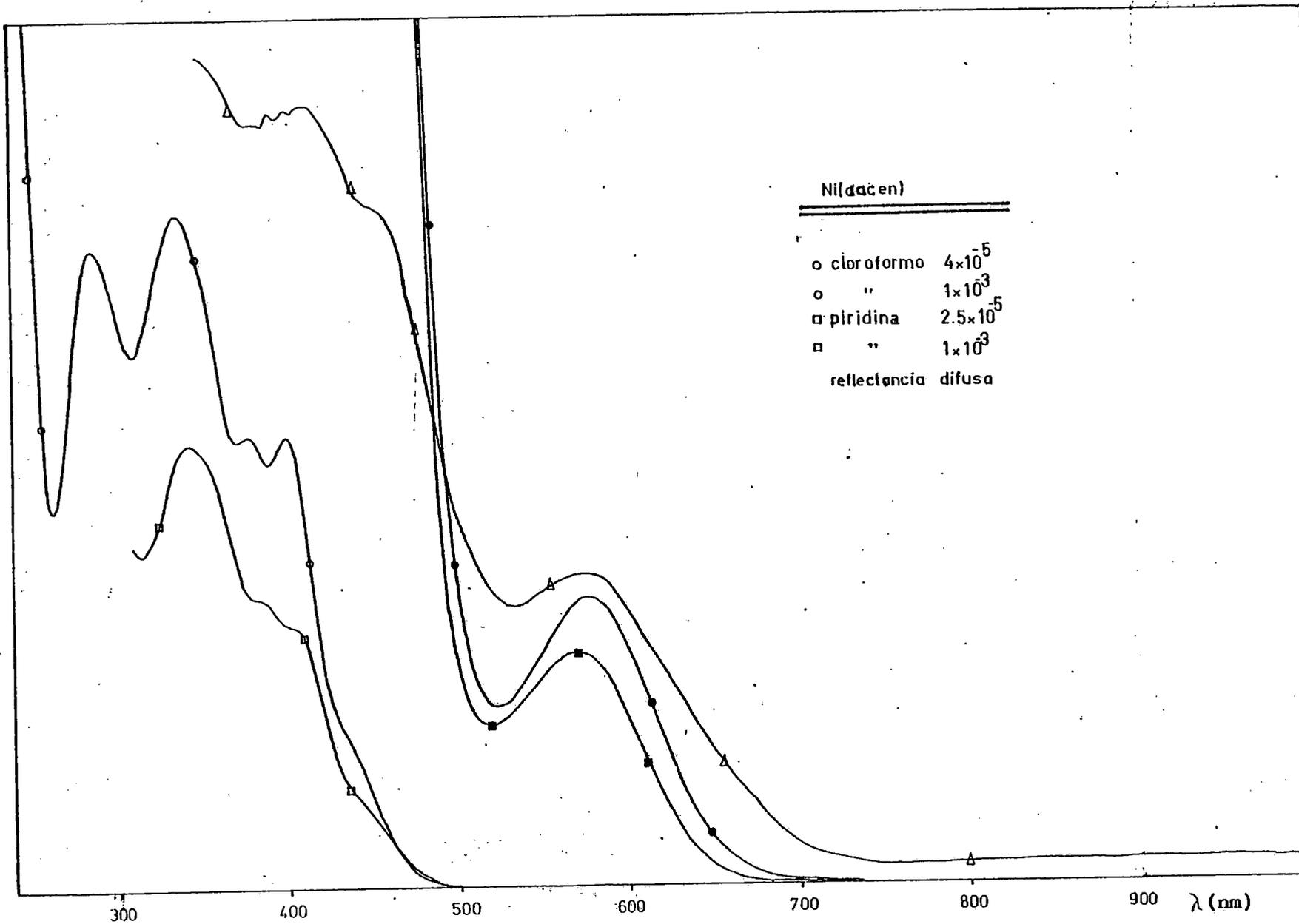


Fig.IV.5.6.- Espectro electrónico del complejo Ni(aacen).-

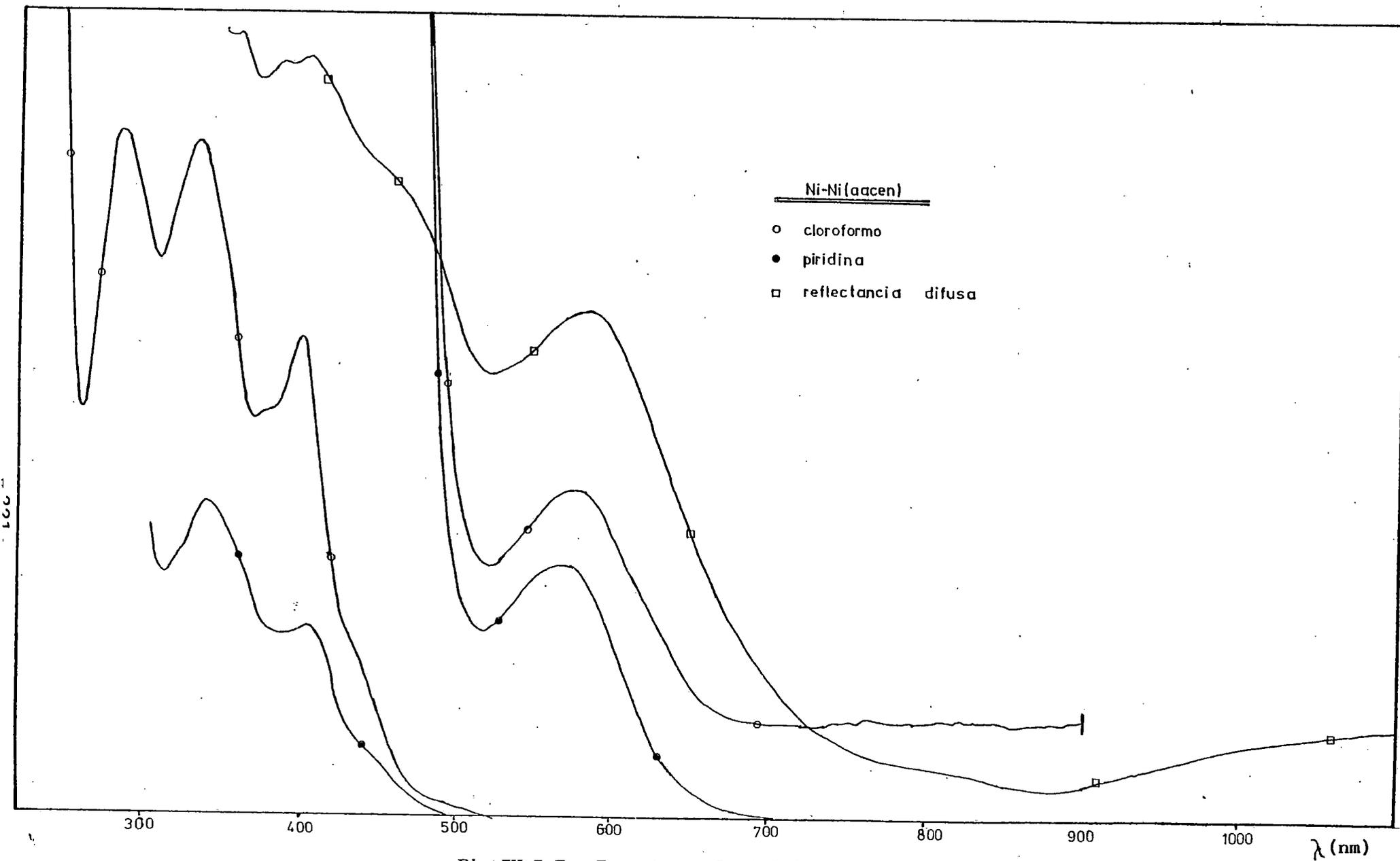


Fig.IV.5.7.- Espectros electrónicos del complejo Ni-Ni(aacen).

#### IV.6.- ESPECTROS DE MASAS .-

Se realizaron los espectros de masas de los complejos Cu(aacen), Cu-Cu(aacen), Ni(aacen) y Ni-Ni(aacen).

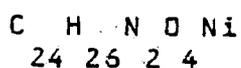
Para los complejos mononucleares se observan los picos correspondientes a los iones moleculares. Para el complejo dinuclear Cu-Cu(aacen) no se observa este pico, ni siquiera cuando se emplea ionización química (metano). Probablemente el complejo no se volatiliza lo suficiente o descompone en las condiciones de temperatura y presión de la fuente del espectrómetro de masas utilizado.

Cuando se emplea ionización química o un potencial de 15eV para el complejo Ni-Ni(aacen), se observa aunque muy débilmente, el pico correspondiente al ion molecular.

##### IV.6.1.- Complejo Ni(aacen) .-

La Fig. IV.6.1 muestra el espectro de masas de este complejo y la tabla IV.6.1 los resultados del análisis de alta resolución.

El pico base se presenta a 464 y corresponde al ion molecular ( $^{58}\text{Ni}$ ) de fórmula empírica:



La relación de intensidades de los picos a 464 y 466 coincide con la de abundancia isotópica del  $^{58}\text{Ni}$  y del  $^{60}\text{Ni}$  en la naturaleza (2,5).

En muchos complejos de bases de Schiff que contengan una cadena del tipo etilendiamina es típica una ruptura en la que se rompa dicha cadena, dando lugar a un fragmento compuesto por la mitad del ligando (si es simétrico) y el metal. En el complejo Ni(aacen) se observa este fragmento, que corresponde a los picos a 261(17,9%) y 263(7,1%) y que cumplen las relaciones de intensidad.

En la Fig.IV.6.5 proponemos un mecanismo de fragmentación para este complejo.

#### IV.6.2.- Complejo Ni-Ni(aacen).-

La Fig.IV.6.2 muestra el espectro de masas realizado a 15eV, puesto que a 70eV no se observó el pico correspondiente al ion molecular (520). El pico a  $m/e = 518$  corresponde al ion molecular pero con pérdida de dos unidades. Los picos restantes más importantes corresponden a los iones mononucleares, es decir, aquellos en los que se ha perdido un átomo de Ni.

#### IV.6.3.- Complejo Cu(aacen).-

La Fig.IV.6.3 muestra el espectro de masas del complejo Cu(aacen) y la tabla IV.6.2 recoge el análisis de alta resolución. En la Fig.IV.6.6 se muestra un mecanismo de

fragmentación probable para la molécula.

#### IV.6.4.- Complejo cu-Cu(aacen).-

Se realizó el espectro de masas de este complejo, variando las condiciones (70ev, 15eV y ionización química). Sin embargo, no fue posible conseguir el pico correspondiente al ion molecular (530); sólo se observa cuando ha perdido un átomo de cobre.

Tabla IV.6.1.

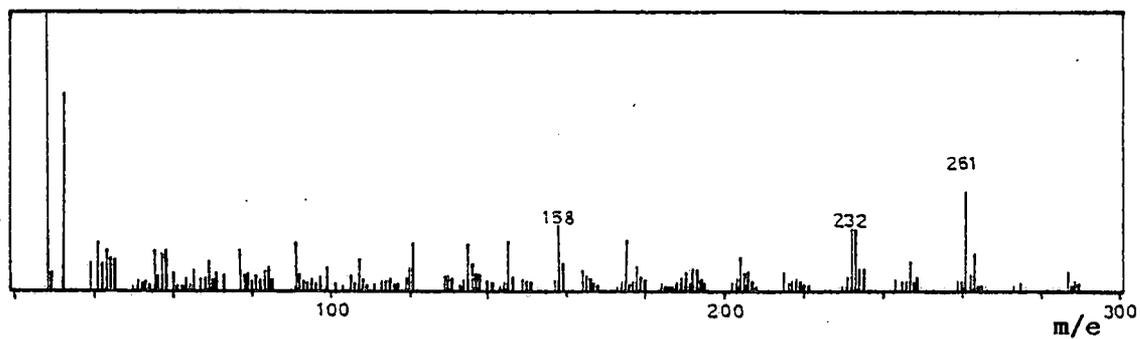
Análisis de alta resolución del complejo Ni(aacen).-

m/e exp.	m/e teor.	composición					int.rel.
		C	H	N	O	Ni	
464.1243	464.1243	24	26	2	4	1	100%
395.0626	395.0665	20	19	1	4	1	4%
261.0299	261.0298	12	13	2	1	1	18%

Tabla IV.6.2.

Análisis de alta resolución del complejo Cu(aacen).-

m/e exp.	m/e teor.	composición					int.rel.
		C	H	N	O	Ni	
469.1219	469.1188	24	26	2	4	1	
335.0836	335.0821	16	20	2	2	1	
334.0806	334.0742	16	19	2	2	1	



complejo Ni(aacen)

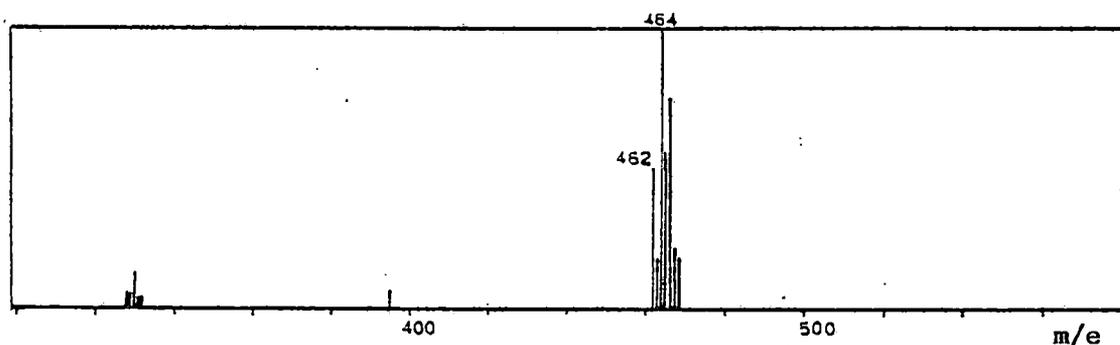
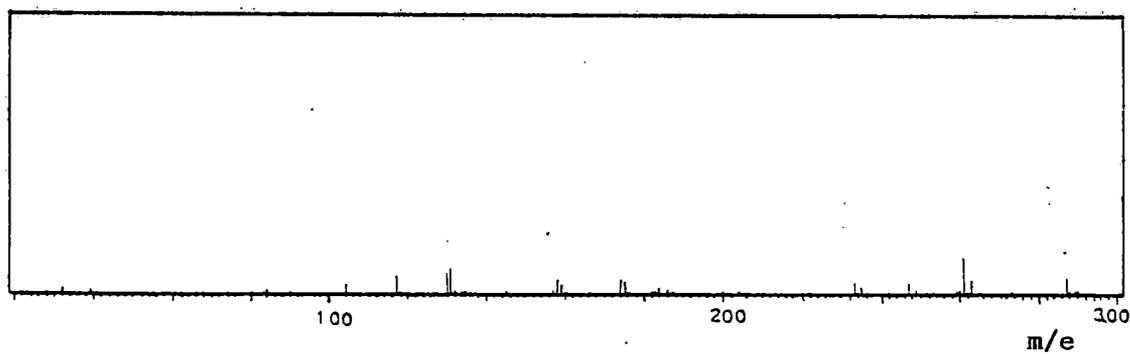


Fig.IV.6.1.- Espectro de masas del complejo Ni(aacen).



Complejo Ni-Ni(aacen)

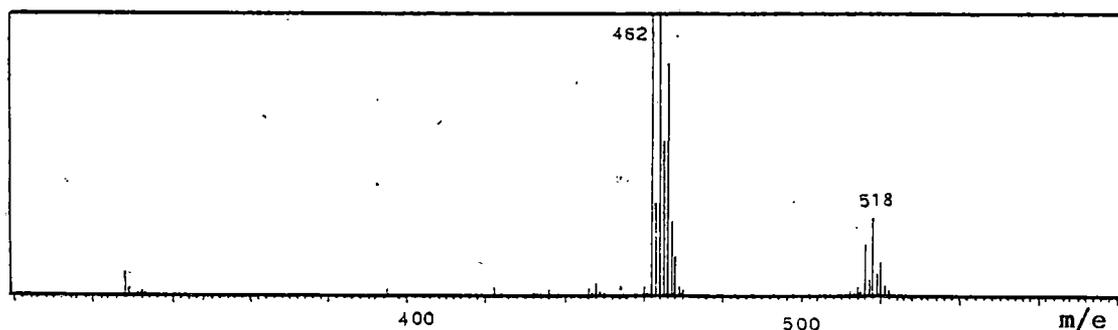
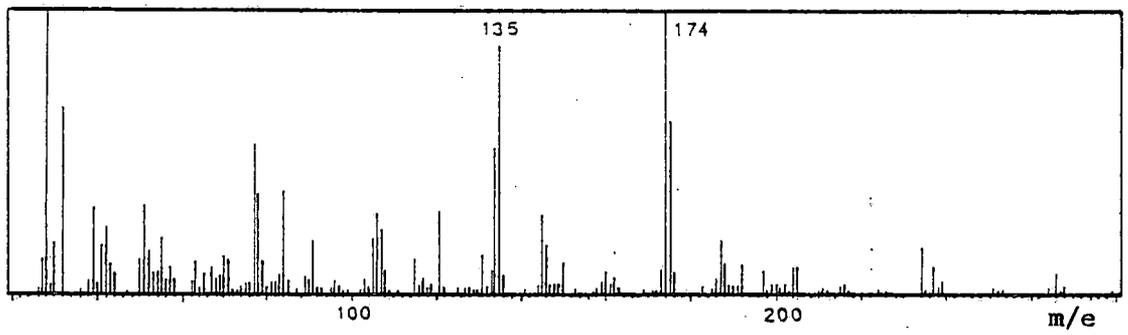


Fig.IV.6.2.- Espectros de masas del complejo Ni-Ni(aacen).



Complejo Cu(aacen)

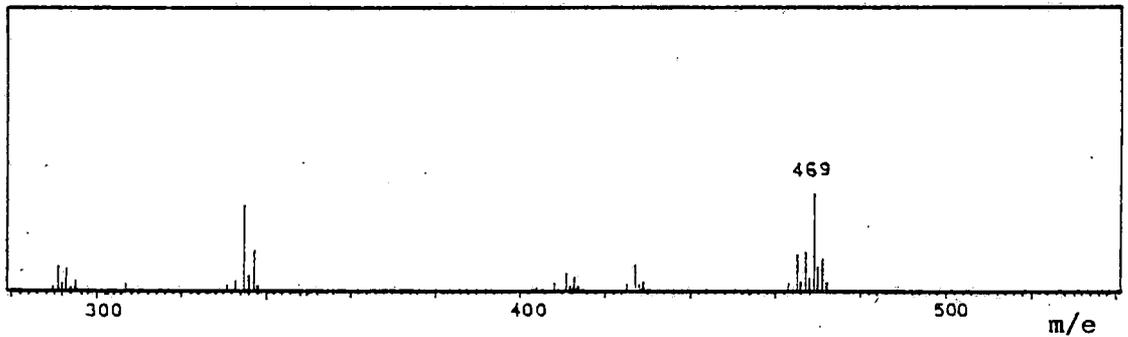
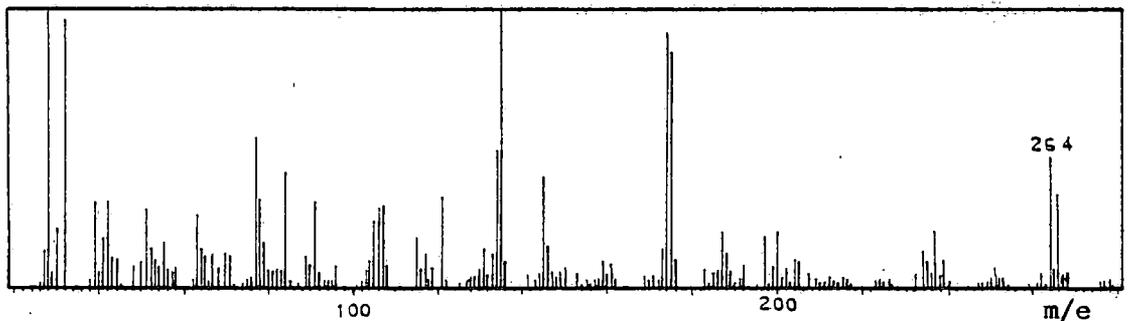


Fig.IV.6.3.- Espectro de masas del complejo Cu(aacen).



Complejo Cu-Cu(aacen)

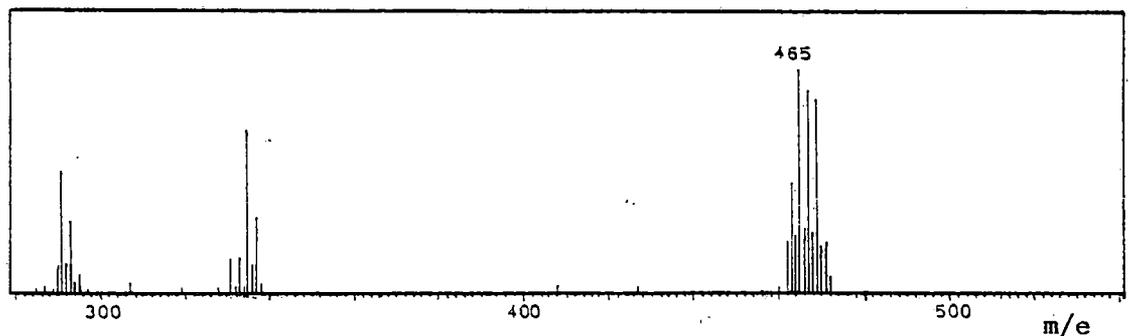


Fig.IV.6.4.- Espectro de masas del complejo Cu-Cu(aacen).

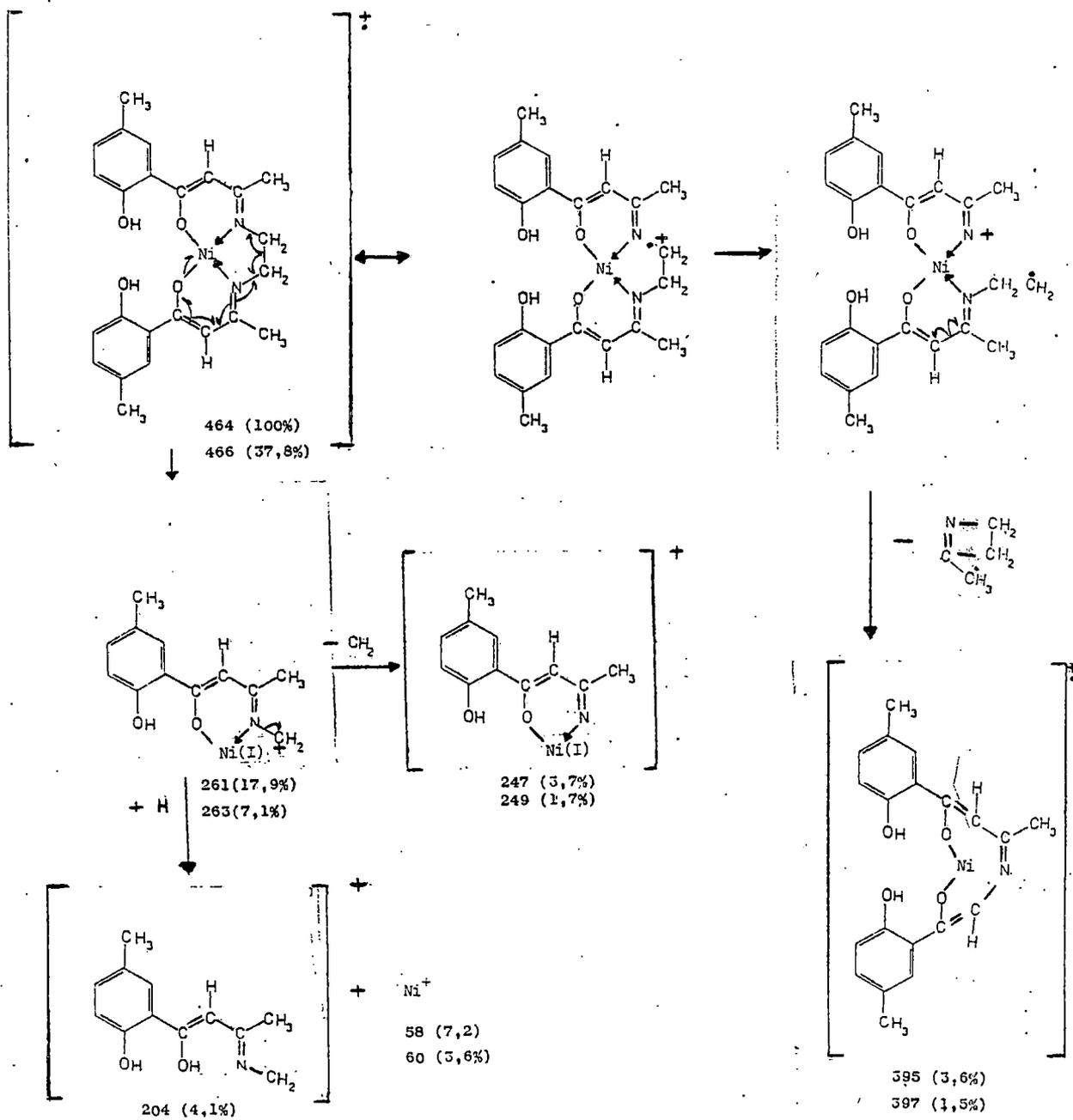


Fig.IV.6.5.- Mecanismo de fragmentación propuesto para el complejo Ni(aacen).

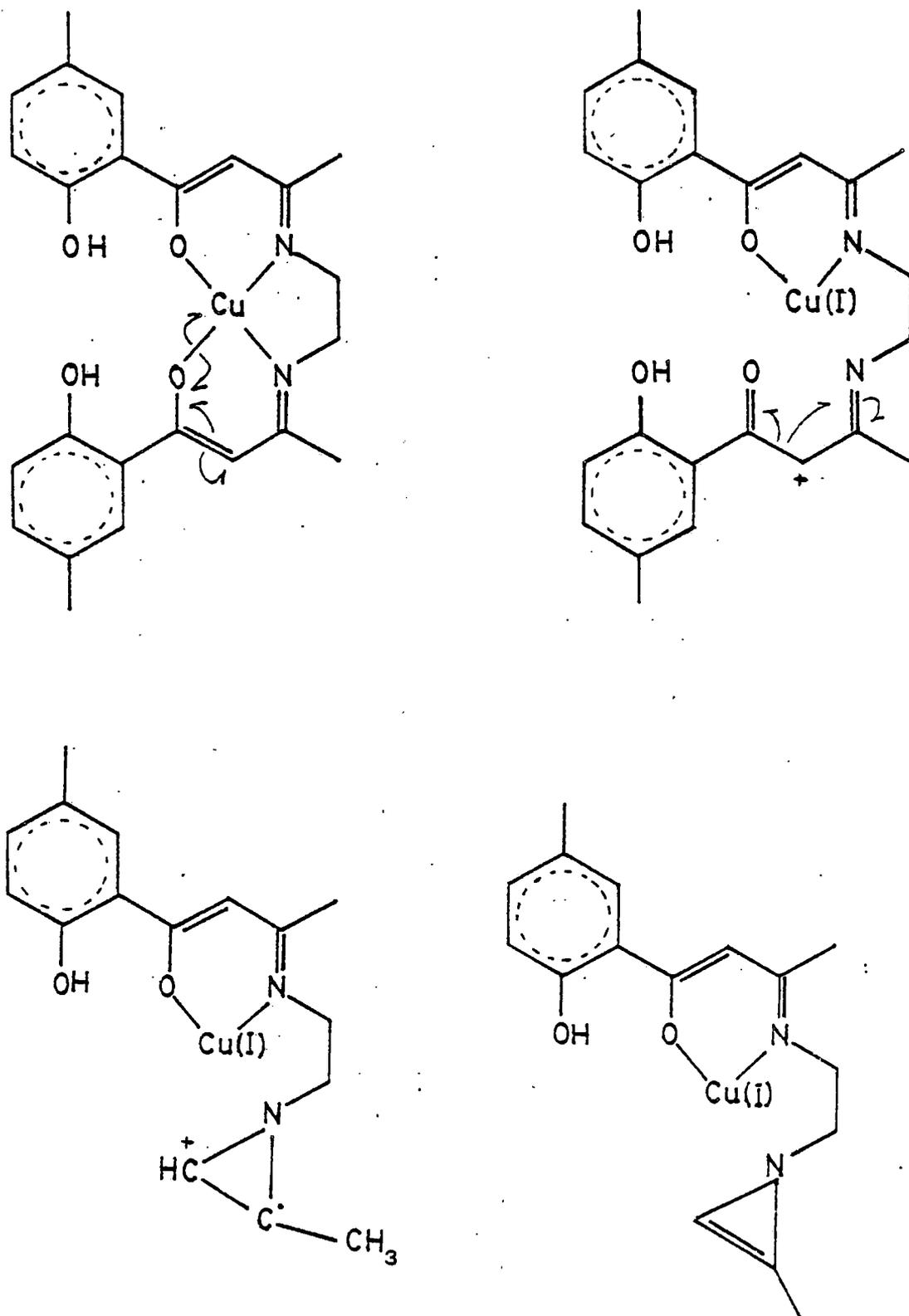


Fig.IV.6.6.- Mecanismo de fragmentación propuesto para el complejo Cu(aacen).

#### IV.7.- ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPLEJO Ni(aacen).-

El estudio de la estructura cristalina se realizó con un cristal de aproximadamente 0.4x0.3x0.9 mm., utilizando un difractor de cuatro círculos SIEMENS AED 4, y radiación de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ).

Los parámetros de celdilla se establecieron mediante el uso de diez máximos de intensidad que se indexaron utilizando el algoritmo de R. Sparks. Estos parámetros fueron posteriormente refinados por mínimos cuadrados, quedando fijados en  $a = 8.382(1)$ ,  $b = 15.435(1)$ ,  $c = 17.216(1)$ ,  $\alpha = 90$ ;  $\beta = 100.63(1)$ ,  $\gamma = 90$ ;  $V = 2189.11(41)\text{\AA}^3$ . Dichos parámetros, junto con las ausencias sistemáticas, indican un cristal monoclinico del grupo espacial  $P 2_1/C$  (número 14), eligiendo como eje único el "b". Los datos disponibles sobre la masa molecular indican la presencia de 4 moléculas por celdilla que, por las características del grupo espacial (multiplicidad 4), resultan cristalográficamente independientes. La densidad calculada (1.41 gr/cc) está en buen acuerdo con la experimental (1.42gr/cc).

Se midieron un total de 1340 reflexiones independientes, entre  $3^\circ < 2\theta < 110^\circ$ , de las cuales 74 resultan extinciones

sistemáticas. De las 1266 restantes, 1228 se consideraron observadas con  $I > 3\sigma(I)$ . No se realizó corrección de absorción ( $\mu = 15.16 \text{ cm}^{-1}$ ). Tras corrección para Lorentz y polarización, la estructura se resolvió por los métodos usuales de Patterson y Fourier y fue refinada por mínimos cuadrados. Los programas utilizados han sido XRAY-80 y MULTAN-80 (26).

Los átomos de hidrógeno fueron colocados en posiciones calculadas y confirmadas sobre un mapa de diferencias de Fourier.

El refinamiento converge a  $R = 7.7\%$ , suponiendo anisotrópico únicamente al Ni. Los átomos de hidrógeno contribuyen a los factores de estructura, pero no se han refinado ni los parámetros posicionales ni los térmicos, fijándose para estos últimos un valor análogo al que posee el átomo al cual quedan unidos.

Las moléculas presentan enlaces de hidrógeno intramoleculares entre el hidroxilo fenólico y el oxígeno coordinando de su mismo lado, estando las distancias oxígeno-oxígeno en torno a  $2.51 \text{ \AA}$ . Los cálculos geométricos iniciales indican que los planos de los anillos bencénicos se encuentran formando ángulos de  $37^\circ$ .

Los datos de ángulos y distancias en torno al metal, que se encuentra alojado en el hueco interno  $N O$ , indican una geometría cuadrada plana, ligeramente distorsionada y en perfecto acuerdo con los datos de complejos similares descritos en la bibliografía (1). No obstante el empaquetamiento cristalino en nuestro caso es diferente al del complejo similar  $Ni(aapen)$ , en el cual no existen los metilos unidos a los

carbonos C(4) y C(19), ya que en esas circunstancias existen dos moléculas por unidad asimétrica.

En la Fig.IV.7.1 se muestra un dibujo de la estructura encontrada. En las Tablas IV.7.1-3, se muestran las distancias de enlace, los ángulos de enlace y los ángulos de torsión, respectivamente. En el Apéndice II se muestran las coordenadas atómicas y los factores de estructura.

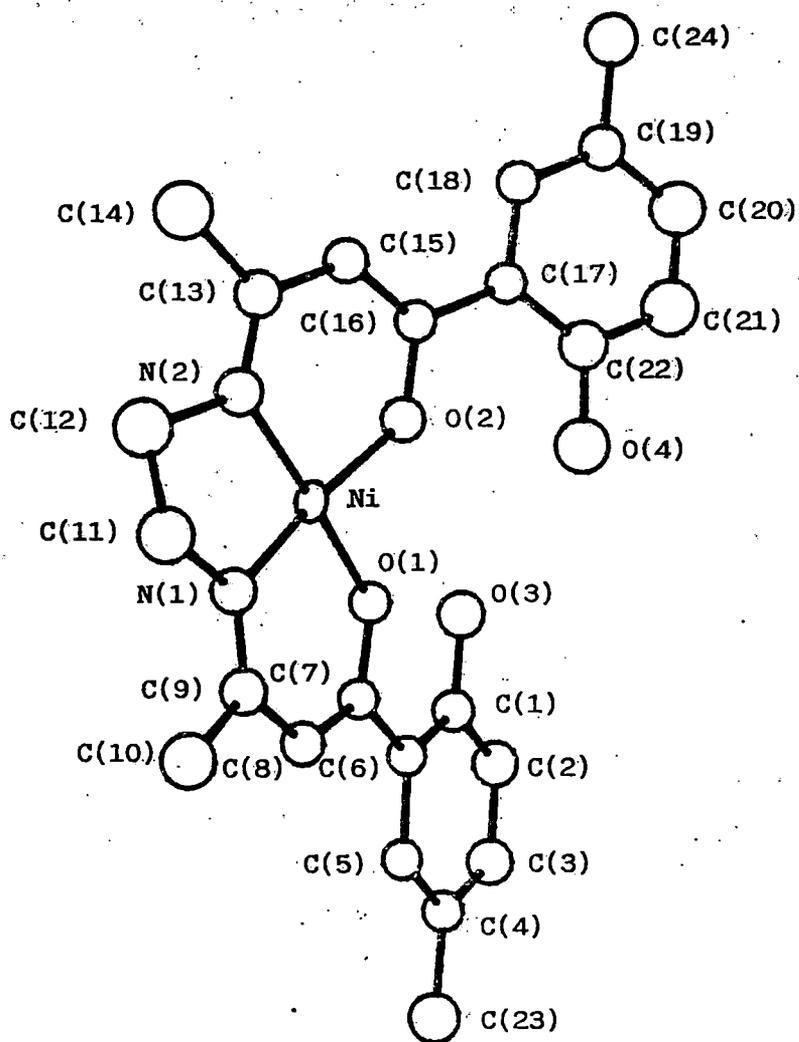


Fig.IV.7.1.- Complejo Ni(aacen). Dibujo obtenido con el programa ORTEP.

Tabla IV.7.1.- Distancias de enlace del complejo

Ni(aacen) . (en A).

NI	- C1	1.8588	0.0067
NI	- C2	1.8687	0.0084
NI	- N1	1.8495	0.0100
NI	- N2	1.8586	0.0091
O1	- C7	1.3144	0.0120
O2	- C16	1.3226	0.0126
O3	- C1	1.3686	0.0131
O4	- C22	1.3735	0.0141
N1	- C9	1.3016	0.0132
N1	- C11	1.5060	0.0156
N2	- C12	1.4752	0.0192
N2	- C13	1.2943	0.0147
C1	- C2	1.3947	0.0161
C1	- C6	1.3850	0.0168
C2	- C3	1.3837	0.0158
C3	- C4	1.3667	0.0176
C4	- C5	1.3869	0.0151
C4	- C23	1.5153	0.0156
C5	- C6	1.4047	0.0140
C6	- C7	1.4790	0.0149
C7	- C8	1.3800	0.0169
C8	- C9	1.4147	0.0160
C9	- C10	1.5198	0.0176
C11	- C12	1.5157	0.0169
C13	- C14	1.5242	0.0177
C13	- C15	1.4172	0.0203
C15	- C16	1.3712	0.0173
C16	- C17	1.4579	0.0203
C17	- C18	1.4064	0.0150
C17	- C22	1.3931	0.0190
C18	- C19	1.3821	0.0209
C19	- C20	1.3789	0.0199
C19	- C24	1.5276	0.0167
C20	- C21	1.4006	0.0187
C21	- C22	1.4158	0.0233

Tabla IV.7.2.- Angulos de enlace.

N1	- NI	- N2	87.94	0.42
O2	- NI	- N2	94.49	0.35
O2	- NI	- N1	171.17	0.41
O1	- NI	- N2	171.45	0.38
O1	- NI	- N1	94.81	0.34
O1	- NI	- O2	84.01	0.33
NI	- O1	- C7	127.48	0.70
NI	- O2	- C16	126.69	0.73
NI	- N1	- C11	112.72	0.67
NI	- N1	- C9	126.24	0.86
C9	- N1	- C11	119.28	0.93
NI	- N2	- C13	126.99	0.91
NI	- N2	- C12	111.10	0.70
C12	- N2	- C13	121.49	1.07
O3	- C1	- C6	123.53	0.96
O3	- C1	- C2	116.06	0.98
C2	- C1	- C6	120.41	0.99
C1	- C2	- C3	120.52	1.11
C2	- C3	- C4	120.51	1.06
C3	- C4	- C23	120.16	1.04
C3	- C4	- C5	118.66	0.99
C5	- C4	- C23	121.18	1.02
C4	- C5	- C6	122.58	1.01
C1	- C6	- C5	117.25	0.99
C5	- C6	- C7	121.07	0.93
C1	- C6	- C7	121.65	0.91
O1	- C7	- C6	115.46	0.89
C6	- C7	- C8	122.82	0.91
O1	- C7	- C8	121.71	0.92
C7	- C8	- C9	125.80	0.97
N1	- C9	- C8	122.71	1.01
C8	- C9	- C10	115.98	0.94
N1	- C9	- C10	121.31	1.00
N1	- C11	- C12	105.43	0.98
N2	- C12	- C11	108.36	1.17
N2	- C13	- C15	122.47	1.08
N2	- C13	- C14	120.79	1.12
C14	- C13	- C15	116.71	1.00
C13	- C15	- C16	126.22	1.04
O2	- C16	- C15	121.59	1.07
C15	- C16	- C17	123.39	0.98
O2	- C16	- C17	115.01	0.94
C16	- C17	- C22	121.22	1.01
C16	- C17	- C18	121.92	1.17
C18	- C17	- C22	117.23	1.14
C17	- C18	- C19	121.76	1.10
C18	- C19	- C24	120.24	1.23
C18	- C19	- C20	120.70	1.12
C20	- C19	- C24	119.05	1.30
C19	- C20	- C21	119.62	1.42
C20	- C21	- C22	119.16	1.28
C17	- C22	- C21	121.90	1.11
O4	- C22	- C21	115.36	1.11
O4	- C22	- C17	123.10	1.14

Tabla IV.7.3.- Angulos de torsión.

N1	-NI	-N2	-C12	-14.40	0.84
O2	-NI	-N2	-C12	174.10	0.80
N1	-NI	-N2	-C13	173.04	1.09
O2	-NI	-N2	-C13	1.54	1.09
O1	-NI	-N1	-C9	10.98	1.04
O1	-NI	-N1	-C11	178.52	0.77
O1	-NI	-O2	-C16	-178.45	0.92
O2	-NI	-O1	-C7	169.07	0.90
N1	-NI	-O1	-C7	-2.15	0.92
N2	-NI	-O2	-C16	10.00	0.94
N2	-NI	-N1	-C11	-9.53	0.81
N2	-NI	-N1	-C9	-177.13	1.04
NI	-O1	-C7	-C8	-5.07	1.56
NI	-O1	-C7	-C6	175.55	0.71
NI	-C2	-C16	-C17	165.59	0.77
NI	-O2	-C16	-C15	-14.62	1.61
NI	-N1	-C11	-C12	29.84	1.16
NI	-N1	-C9	-C10	166.70	0.86
NI	-N1	-C9	-C8	-12.71	1.71
C9	-N1	-C11	-C12	-161.73	1.09
C11	-N1	-C9	-C8	-179.44	1.10
C11	-N1	-C9	-C10	-0.04	1.69
NI	-N2	-C13	-C14	173.50	0.89
NI	-N2	-C13	-C15	-8.38	1.80
NI	-N2	-C12	-C11	34.55	1.21
C12	-N2	-C13	-C14	1.64	1.80
C12	-N2	-C13	-C15	179.75	1.16
C13	-N2	-C12	-C11	-152.41	1.16
O3	-C1	-C6	-C7	0.83	1.81
O3	-C1	-C6	-C5	178.69	1.06
O3	-C1	-C2	-C3	-178.59	1.10
C2	-C1	-C6	-C7	179.76	1.11
C2	-C1	-C6	-C5	-2.38	1.74
C6	-C1	-C2	-C3	2.40	1.87
C1	-C2	-C3	-C4	-0.20	1.91
C2	-C3	-C4	-C5	-1.87	1.83
C2	-C3	-C4	-C23	178.10	1.15
C3	-C4	-C5	-C6	1.85	1.80
C23	-C4	-C5	-C6	-178.12	1.10
C4	-C5	-C6	-C1	0.28	1.73
C4	-C5	-C6	-C7	178.16	1.09
C1	-C6	-C7	-C1	-4.00	1.62
C5	-C6	-C7	-C1	178.23	1.01
C5	-C6	-C7	-C8	-1.14	1.76
C1	-C6	-C7	-C8	176.64	1.15
C6	-C7	-C8	-C9	-174.63	1.13
D1	-C7	-C8	-C9	6.04	1.89
C7	-C8	-C9	-N1	3.21	1.97
C7	-C8	-C9	-C10	-176.22	1.14
N1	-C11	-C12	-N2	-40.11	1.30
N2	-C13	-C15	-C16	5.39	2.07
C14	-C13	-C15	-C16	-176.42	1.22

Tabla IV.7.3.- (continuación )

C13	-C15	-C16	-C2	6.60	2.00
C13	-C15	-C16	-C17	-173.63	1.21
C15	-C16	-C17	-C18	-14.57	1.90
02	-C16	-C17	-C18	165.22	1.09
C15	-C16	-C17	-C22	163.18	1.26
02	-C16	-C17	-C22	-17.03	1.71
C16	-C17	-C22	-04	0.62	1.96
C18	-C17	-C22	-04	178.46	1.14
C16	-C17	-C22	-C21	-176.90	1.23
C15	-C17	-C18	-C19	178.50	1.18
C18	-C17	-C22	-C21	0.95	1.92
C22	-C17	-C18	-C19	0.67	1.84
C17	-C18	-C19	-C20	-1.58	1.98
C17	-C18	-C19	-C24	179.67	1.16
C18	-C19	-C20	-C21	0.83	2.08
C24	-C19	-C20	-C21	179.60	1.26
C19	-C20	-C21	-C22	0.75	2.11
C20	-C21	-C22	-C17	-1.66	2.09
C20	-C21	-C22	-04	-179.35	1.22

#### IV.8.- BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO IV.-

- (1) Fenton, D.E.; Bailey, N.A.; Davison, S.F.; Elliot, J.R.; Godbehare, E.; Holdroyd, S.K.; Rodriguez de Barbarin, C.; J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1073 (1984).
- (2) Fenton, D.E.; Bailey, N.A.; Falshaw, C.p.; Cox, K.C.; Grundy, S.E.; Haigh, P.; Phillips, C.A.; J.Chem.Soc.Dalton Trans, 2241 (1983)
- (3) Fenton, D.E.; Gayda, s.E.; Vidali, M.; Vigato, P.A.; Casellato, U; Inorg.Chim.Acta, 27, 9 (1978).
- (4) Conley, R.T.; "Espectroscopia Infrarroja", Ed. Alhambra, Col. Vertrix, 42. Madrid (1979), pg.115-116.
- (5) Kovacic, J.E.; Spectrochim. Acta 23A, 183 (1967).
- (6) Percy, G.C.; Thornton, D.A.; J.Inorg.Nucl.Chem. 34, 3357 (1972); 35, 2719 (1973).
- (7) Bellamy, L.J.; "The Infrared spectra of complexes molecules". Chapman & Hall, III edición, Londres (1975) pag.74 y sig.
- (8) Nakanishi, K.; "Infrared Absortion Spectroscopy". Holden Day, San Francisco (1962), pg.33.
- (9) Ballhausen, Gray; "Introduction to ligand field theory" McGrawn-Hill Book Company, USA (1962). pg.142.
- (10) Okawa, H.; Tanaka, M.; Kitaoka, M.; Kida, S.; Bull.Chem.Soc. Japan, 49(9), 2469 (1976).

- (11) Manrique, F.G.; Tesis Doctoral, Universidad de La Laguna (1975).
- (12) Medina, A.; Tesis Doctoral, Universidad de La Laguna (1975).
- (13) Mederos, A.; Manrique, F.G.; Medina, A.; Anales de Química, 79B, 377 (1983).
- (14) Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry", Interciencia, Wiley and Sons. III edición, N.Y. (1972); pg. 896-897
- (15) Mabbs, F.E.; Machin, D.J.; "Magnetism and Transition Metal Complexes". Chapman and Hall, Londres (1973). pg. 20.
- (16) McCarthy, P.S.; Martell, A.E.; Inorg. Chem., 6, 781 (1967).
- (17) Kim, B.; Miyake, C.; Imoto, S.; J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 963 (1975).
- (18) Prestch, Clerc, Simon, Siebl, "Tablas de elucidación Espectroscópica". Ed. Alhambra, col. Vertrix. Madrid (1979). pg. 177.
- (19) Graziani, R.; Vidali, M.; Vigato, P.A.; Casellato, U.; Acta Cryst., 832, 1691 (1976).
- (20) Lever, A.B.P.; "Inorganic Electronic Spectroscopy", Edit. Elsevier, Amsterdam (1968). pg. 355.
- (21) Kato, M.; Imai, K.; Muto, Y.; Tokii, T.; Jonassen, H.B.; J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 109 (1973).
- (22) Fenton, D.E.; Vidali, M.; Vigato, P.A.; Casellato, U.; Gayda, S.E.; Chem. Soc. Rev., 8, 199 (1979).
- (23) Lever, A.B.P.; ibid, pg. 347.
- (24) Lever, A.B.P.; ibid, pg. 341.
- (25) Lever, A.B.P.; ibid, pg. 333.
- (26) Main, P.; MULTAN-80, Department of Physics University of

York, England, 1980.

Stewart, J.M.; Kundell, F.A.; Baldwin, J.L.; "The X-Rays 76 System", Computer Science Center, University of Maryland, College Park, MD, USA.

C A P I T U L O V

## VI.1.- OBTENCION Y PROPIEDADES DE LOS LIGANDOS TRYAAP Y TRYAAC

Las bases de Schiff Tryaap y Tryaac, se han obtenido mediante la condensación de triptamina con o-acetoacetilfenol y 4-metil-2-acetoacetilfenol, respectivamente. La finalidad de sus obtenciones es el estudio de los mismos y el de su utilización posterior como ligandos tridentados con iones divalentes de metales de transición.

El ligando Tryaap fue sintetizado por primera vez por Baker y col.(1), pero sólo ha sido descrito el análisis elemental, el punto de fusión y el R(f). Con respecto al ligando Tryaac no se ha encontrado referencia bibliográfica alguna.

En el capítulo III hemos descrito la obtención del compuesto 4-metil-2-acetoacetilfenol. El compuesto aap (2-acetoacetilfenol) se ha obtenido siguiendo el mismo procedimiento general de síntesis, que pasamos a describir a continuación.

### VI.1.1 Obtención de o-acetoacetilfenol (AAP)

" En un matrass de medio litro, conectado a un refrigerante a reflujo, se colocan 8gr.(0,2mcl) de sodio

finamente dividido y 110ml. de acetato de etilo (libre de alcohol) y, a continuación, se añaden 20gr. de 2-hidroxiacetofenona. Cuando la vigorosa reacción cesa (algunas veces es necesario calentar para iniciarla) se calienta la mezcla al baño María entre media y una hora, dependiendo de que el sodio metálico se haya consumido o no. Se deja enfriar, se añade hielo troceado y se agita fuertemente hasta que la emulsión resultante se transforma en un sólido amarillento. Se filtra, se lava con agua fría-hielo y, después, con éter frío. La sal sódica amarilla (que se oxida al aire en unas horas) se disuelve en 25ml. de ácido acético glacial, se añaden unos 20ml. de agua y se forma un aceite que solidifica rápidamente. No es adecuado añadir un volumen mucho mayor puesto que puede redisolverse. Se recristaliza en éter de petróleo 60-80C. Cristaliza en prismas planos y largos." (2)

#### VI.1.2 Obtención de Tryaap

"Se prepara una disolución etanólica de etóxido de sodio, por disolución de sodio metálico en etanol, a la que se añaden 1,82gr.(0,01mol) de clorhidrato de triptamina. En un recipiente aparte se disuelven 1,78gr (0,01mol) de o-acetoacetilfenol(aap) en unos 50ml. de etanol. Se mezclan ambas disoluciones e inmediatamente se vuelve amarilla clara. Se somete a reflujo durante media hora, se deja precipitar y se filtra al cabo de 2-3 días. Se recristaliza en etanol. Se conserva en un desecador a vacío con pentóxido de fósforo.

### V.1.3 Obtención de Tryaac

"En un matraz de 100ml. se disuelven 1,82gr.(0,01mol) del clorhidrato de la triptamina en unos 50ml. de una disolución etanólica de etóxido sódico y se añaden, poco a poco, a otra disolución de 1,78gr.(0,01mol) de 4-metil-2-acetoacetilfenol en unos 50ml. de etanol. Al mezclar aparece una tonalidad amarillenta que se va acentuando progresivamente. Se refluja durante media hora y se separa el producto por filtración a los 2-3 días. Se recristaliza en etanol. Se conserva en un desecador a vacío con pentóxido de fósforo."

### V.1.4 ANALISIS ELEMENTAL

Se realizó el análisis elemental de CHN de ambos productos. En la Tabla V.1.1 se muestran los resultados, donde se comparan los valores experimentales y los esperados para estos compuestos de fórmula empírica:



Los pesos moleculares son 320,39 y 334,42, respectivamente.

### PROPIEDADES

Ambos ligandos son sólidos de aspecto policristalinos y de color amarillo. En general, son poco solubles en los disolventes orgánicos usuales. El orden de solubilidad es:

ciclohexano < etanol, metanol < cloroformo < piridina, DMSO.  
 Son absolutamente insolubles en agua. El ligando Tryaap funde  
 a 176C y el Tryaac a 205C.

TABLA V.1

compuesto		%C	%H	%N
Tryaap PM= 320.39	teor.	74.98	6.29	8.74
	calc.	74.19	6.14	8.67
Tryaac PM=334.42	teor.	75.42	6.63	8.38
	calc.	75.32	6.44	8.17
Tryaap: C H N O ;		Tryaac: C H N O ;		
20 20 2 4		21 22 2 4		

## V.2.- ESPECTROS IR DE LOS LIGANDOS Tryaap Y Tryaac

Se ha efectuado un estudio estructural, en estado sólido, a partir de los espectros IR de los ligandos Tryaap y Tryaac (Fig.V.2.2 y V.2.4) entre  $4000$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ , empleando KBr como agente dispersante. Se han obtenido, también, los espectros de los ligandos deuterados por recristalización doble en una mezcla cloroformo-agua deuterada (Fig.V.2.3 y V.2.5).

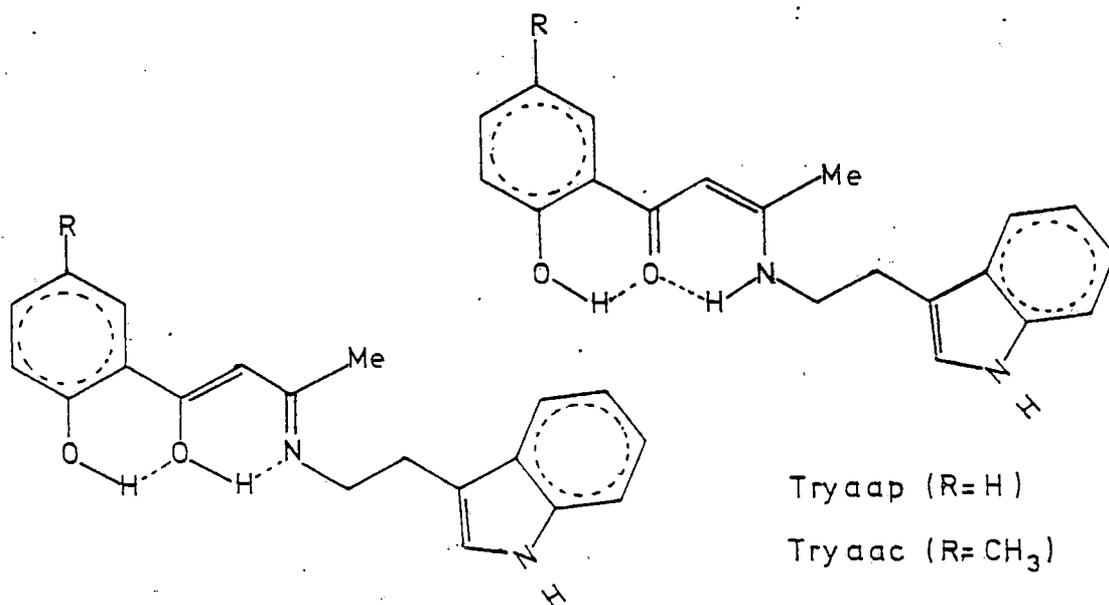


Fig.V.2.1.- Equilibrio Tautomérico de los ligandos Tryaap y Tryaac

### V.2.1.-Discusión y asignación de las bandas.-

Proponemos las estructuras de la Fig.V.2.1 como base para la discusión e interpretación del espectro IR. El estudio infrarrojo realizado sobre el ligando Aacen, en la sección III.2, es válido en la mayoría de los casos para los ligandos Tryaap y Tryaac.

#### 1) Banda aguda a $3380\text{cm}^{-1}$ .-

La banda de vibración de tensión del enlace N-H en el indol ha sido estudiada por diferentes autores y se ha atribuido a la señal que se presenta a  $3491\text{cm}^{-1}$ , pero en compuestos derivados se han observado valores tan bajos como  $3371\text{cm}^{-1}$ . Se piensa que el responsable de este desplazamiento no sean los sustituyentes sino, más bien, la existencia de asociaciones intermoleculares (3). Así, en el triptófano esta banda se presenta a  $3360\text{cm}^{-1}$  (4) y en el clorhidrato de triptamina a  $3310\text{cm}^{-1}$  (5). Es obvia la similitud entre estos dos compuestos y los ligandos Tryaap y Tryaac; por tanto, asignamos la banda aguda y de gran intensidad observada, tanto para el ligando Tryaap como para el Tryaac, a  $3380\text{cm}^{-1}$  a la vibración de tensión del enlace N-H, muy característica de los grupos indol.

Un hecho que confirma esta asignación es el gran desplazamiento que sufre esta banda al realizar los espectros de los ligandos deuterados (Fig.V.2.2-5). Se desplaza desde  $3380$  a  $2510\text{cm}^{-1}$ , en ambos ligandos.

Recordemos que la aplicación de la ley de Hooke muestra

que los efectos másicos sobre las frecuencias de vibración son pequeños, excepto para el deuterio (6). Esta ley, aplicada a las frecuencias de vibración, puede ser descrita por la siguiente ecuación:

$$\bar{\nu} = 1307 \sqrt{(k/\mu)}$$

donde  $\bar{\nu}$  es la frecuencia de vibración en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $k$  es la constante de fuerza en 10.  $\text{din/cm}$  y  $\mu$  es la masa reducida de los átomos.

La constante de fuerza del enlace la podemos deducir empíricamente de la frecuencia encontrada en el espectro sin deuterar el ligando y de la ecuación anterior.

$$\begin{aligned} \mu(\text{N-H}) &= 0.93 & \mu(\text{N-D}) &= 1.75 \\ k &= ((3370/1307)^2(0.93)) = 6.20 \end{aligned}$$

Suponiendo que esta constante de fuerza se mantiene al deuterar:

$$\bar{\nu} = 1307 \sqrt{(6.20/1.75)} = 2460 \text{cm}^{-1}.$$

Este valor, desde luego, es una buena aproximación al valor experimental (2510), en ambos ligandos, si tenemos en cuenta que se aplica una ecuación muy sencilla.

ii) Banda a 3060,3030,2950,2920 y 2860  $\text{cm}^{-1}$ .-

Se conocen bastante bien las posiciones precisas de las frecuencias de vibración simétrica y antisimétrica de los diferentes grupos  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ . Los enlaces  $\text{C-H}$  no toman parte en enlaces de hidrógeno y, por tanto, su posición está poco afectada por el disolvente. Las frecuencias de tensión en compuestos no saturados y aromáticos pueden distinguirse de la del  $\text{C-H}$  saturado, ya que esta última se produce por debajo de

$3000\text{cm}^{-1}$  (8), mientras que las frecuencias de los primeros (CH y CH) lo hacen por encima. La vibración de tensión de los enlaces C-H en grupos  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2-$  se presentan a  $2962$  y  $2862\text{cm}^{-1}(\pm 10\text{cm}^{-1})$ , y  $2926$  y  $2853\text{cm}^{-1}(\pm 10\text{cm}^{-1})$ , respectivamente. Las tres primeras se pueden observar en los espectros, mientras que la última, que no se observa, debe estar enmascarada por las de mayor intensidad. Los dos picos que aparecen a  $3060$  y  $3030\text{cm}^{-1}$  los asignamos a las vibraciones de tensión de los C-H, tanto aromáticos como olefínicos.

De todas formas, estos picos son de poco interés en la identificación de los ligandos.

### iii) Banda ancha a $2500-3200\text{cm}^{-1}$ .

Como se ha discutido anteriormente (sección III.2) la banda entre  $2500$  y  $3200\text{cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de tensión del grupo O-H cuando hay asociación intramolecular y es observada tanto en el ligando Tryaap como en el Tryaac. En estos ligandos es de esperar, como en el Aacen, asociación intramolecular con formación de dos anillos quelatos a través de sendos enlaces de hidrógeno y que ambos estén en un mismo plano junto con el anillo bencénico de acetofenona. Ahora bien, el anillo indol, que debe tener libre rotación respecto del resto del ligando, no tiene porque estar en el mismo plano que los anillos quelatos.

### Región 1700-1400cm<sup>-1</sup>.-

En la sección III.2, en la que se estudia el espectro IR del ligando Aacen, se discutió ampliamente el equilibrio tautomérico de este ligando. Dada la similitud de los ligandos Tryaap y Tryaac con el ligando Aacen, los primeros deben presentar equilibrios tautoméricos del tipo cetoamino-enolimino (Fig.V.2.1).

Se discutió, también, en la sección III.2 la influencia que tiene el predominio de uno u otro tautómero en la posición de las bandas de vibración de tensión de los enlaces carbono-nitrógeno y carbono-oxígeno. En este sentido, el tautómero "A" debe presentar una banda de gran intensidad por encima de 1600cm<sup>-1</sup>, debida a la vibración de tensión del enlace imínico, mientras el tautómero "B" presentaría una banda próxima a 1600cm<sup>-1</sup>, debida a la vibración de tensión del grupo carbonilo.

El espectro IR del ligando Tryaap (Fig.V.2.) presenta cinco bandas importantes, por su intensidad, en esta región: 1600, 1575, 1555, 1490 y 1440cm<sup>-1</sup>. La primera no es lo suficientemente intensa para ser asignada al enlace imínico del tautómero "A", y la asignamos a  $\nu(C=O)$ , sin descartar que se presente conjuntamente con una de las vibraciones de tensión de los enlaces C=C. La baja intensidad de la vibración de tensión del grupo carbonilo la atribuímos a los puentes de hidrógeno intramoleculares (Fig.V.2.1). En este sentido, Fenton y col., en el ligando Aapen, afirman que la ausencia de la banda debida a la vibración de tensión del grupo C=O libre, sugiere la presencia de enlaces de hidrógeno (13).

La banda a  $1490\text{cm}^{-1}$  la asignamos a una de las vibraciones de tensión de los enlaces C=C aromáticos, en consonancia con la discusión mantenida para este modo vibracional en la Sección III.2. La banda a  $1440\text{cm}^{-1}$  no nos atrevemos a asignarla, aunque podría ser del mismo tipo que la anterior.

Las bandas más importantes, por su intensidad, en esta región del espectro IR del ligando Tryaac (Fig.V.2.) se presentan a 1595, 1580, 1550, 1495 y  $1435\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas las asignamos a los mismos modos vibracionales que para el ligando Tryaap.

Para el ligando Tryaac se presenta una débil banda a  $1615\text{cm}^{-1}$ , que no se presenta para el ligando Tryaap. Banda que ha sido comentada, previamente, al estudiar el espectro IR del ligando Aacen (sección III.2), y que se asignó a la vibración de tensión de mayor energía de los enlaces C=C aromáticos, que cuando existe trisustitución asimétrica se desplaza desde aproximadamente  $1600\text{cm}^{-1}$  hacia frecuencias mayores (9).

#### Región $1400-900\text{cm}^{-1}$ .-

En el espectro IR del ligando Tryaac se presentan tres bandas importantes, por su intensidad, en esta región: 1335, 1290 y  $1265\text{cm}^{-1}$ . Las bandas de menor intensidad no son asignables puesto que esta es la región de la huella dactilar, en la cual aparecen las vibraciones de flexión de los enlaces C-H.

La banda a  $1335\text{cm}^{-1}$  se presenta en ambos ligandos y también en los correspondientes complejos de Cu(II); es decir, se mantiene al pasar de los ligandos a los complejos. Podría

ser debida a algún modo vibracional de flexión en el plano de los enlaces C-H, pero dado que estamos en la zona de la huella dactilar, esta asignación la hacemos con todas las reservas.

Las bandas a  $1290$  y  $1265\text{cm}^{-1}$  las asignamos a la vibración de tensión del enlace C-O(fenólico) y a la vibración de flexión en el plano de los enlaces O-H, respectivamente, de acuerdo con las asignaciones de otros autores (9)(10).

En el espectro IR del ligando deuterado se observa que la banda a  $1265\text{cm}^{-1}$  disminuye considerablemente su intensidad, lo que confirma la asignación de esta banda a la vibración de flexión en el plano del enlace O-H.

En el espectro del ligando Tryaap, en esta región, son de destacar las siguientes bandas: un doble pico a  $1295$  y  $1280\text{cm}^{-1}$  (media baja) y una banda a  $1265\text{cm}^{-1}$ .

La banda a  $1265\text{cm}^{-1}$  es una de las más intensas del espectro IR del ligando Tryaap, pero cuando se deuterar el compuesto esta disminuye considerablemente su intensidad, apareciendo una nueva banda a  $1010\text{cm}^{-1}$ . Esto nos induce a asignarla a dos vibraciones a la vez: a la de tensión del enlace C-O(fenólico) y a la de flexión en el plano del O-H.

El que no desaparezca completamente en el compuesto deuterado (a pesar de que la deuteración es completa, como se comprueba por el desplazamiento de la banda debida a la vibración de tensión del N-H), podríamos atribuirlo, en principio, a que en esta posición del espectro se presenta conjuntamente otra banda, debida a algún otro modo vibracional de la molécula. De hecho una débil banda se mantiene en los espectros de los complejos, en la misma posición.

Por otra parte, la nueva banda a  $1010\text{cm}^{-1}$  cae en la región esperada, de acuerdo con la ley de Hooke (6)(7), para la vibración de flexión en el plano del enlace O-D.

**Bandas a  $740\text{cm}^{-1}$  (Tryaap) y 815 y  $740\text{cm}^{-1}$  (Tryaac).**

Las absorciones de las vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces C-H en el benceno, se presentan a  $671\text{cm}^{-1}$ , pero en anillos bencénicos sustituidos esta banda se desplaza a frecuencias mayores, dependiendo su posición en el espectro del número de protones adyacentes en el anillo (11)(12).

El ligando Tryaap contiene dos anillos bencénicos orto-disustituidos. Cuatro protones adyacentes en un benceno deben presentar una banda de absorción a  $770-735\text{cm}^{-1}$  (11)(12). Asignamos la banda de gran intensidad a  $740\text{cm}^{-1}$  en el espectro del ligando Tryaap a las vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces C-H de los dos anillos aromáticos de la molécula.

El ligando Tryaac presenta una situación diferente, puesto que la molécula contiene un benceno orto-disustituido y otro 1,2,4-trisustituido.

La banda de vibración de flexión fuera del plano de los enlaces C-H en el anillo disustituido aparece, en el ligando Tryaac, a  $740\text{cm}^{-1}$ .

En un anillo bencénico 1,2,4-trisustituido existen dos protones adyacentes y uno aislado. Este último debe presentar una vibración de flexión fuera del plano a  $885-870\text{cm}^{-1}$ , pero que suele ser de baja intensidad y, por tanto, difícil de identificar (12).

Los dos protones adyacentes deben presentar en el rango 825-805 (11)(12) una banda debida a las vibraciones de flexión fuera del plano, que nosotros hacemos corresponder con la banda, de intensidad media, a  $813\text{cm}^{-1}$ .

La banda de vibración del enlace O-H fuera del plano se presenta por encima de  $650\text{cm}^{-1}$ , si existe enlace de hidrógeno intramolecular, aumentando la frecuencia con la fuerza del enlace de hidrógeno.

En el espectro IR del ligando Tryaap se observa una banda a  $870\text{cm}^{-1}$ , que al deuterar no se observa, presentándose una nueva banda a  $700\text{cm}^{-1}$ . Este hecho nos lleva a atribuirla a este modo vibracional. Además, la banda a  $700\text{cm}^{-1}$  cae en el rango de frecuencias deducido de la ley de Hooke (6)(7).

Para el ligando Tryaac, una banda a  $840\text{cm}^{-1}$ , aún cuando no desaparece totalmente, al deuterar, si disminuye considerablemente su intensidad con respecto a las más próximas. En el espectro deuterado se observa una nueva banda a  $700\text{cm}^{-1}$ . El hecho de que no desaparezca completamente lo atribuimos a que la deuteración no es total, como se puede deducir de la banda correspondiente a la  $\nu(\text{N-H})$  del indol. Asignamos, por tanto, la banda a  $840\text{cm}^{-1}$  a la vibración de flexión fuera del plano del enlace O-H.

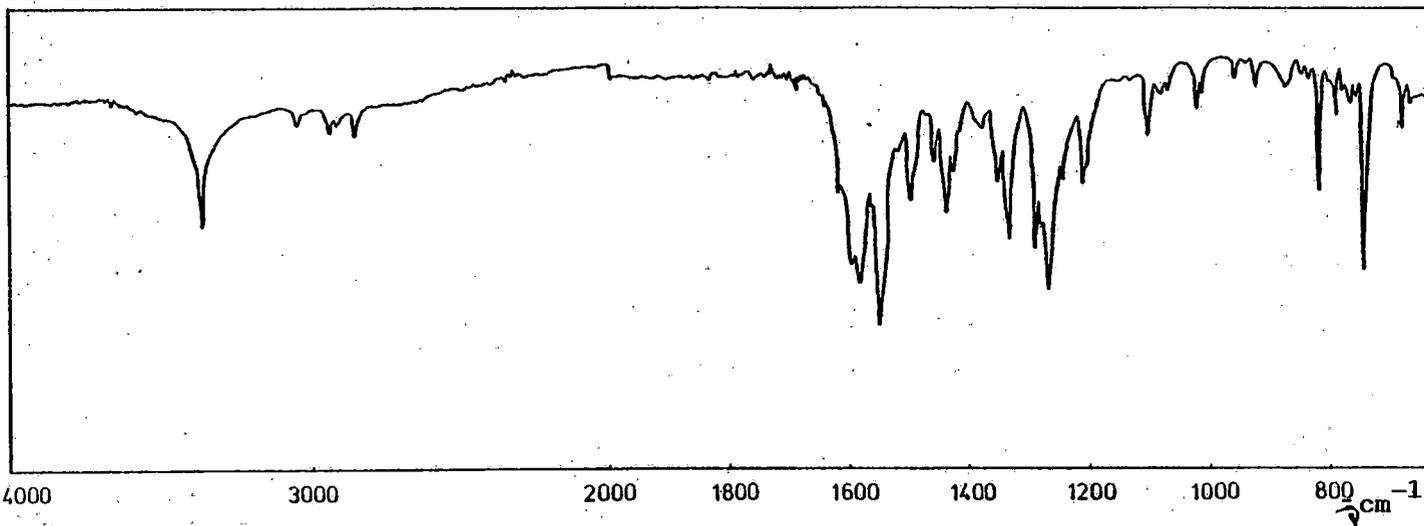


Fig.V.2.4.- Espectro IR del ligando Tryaac.

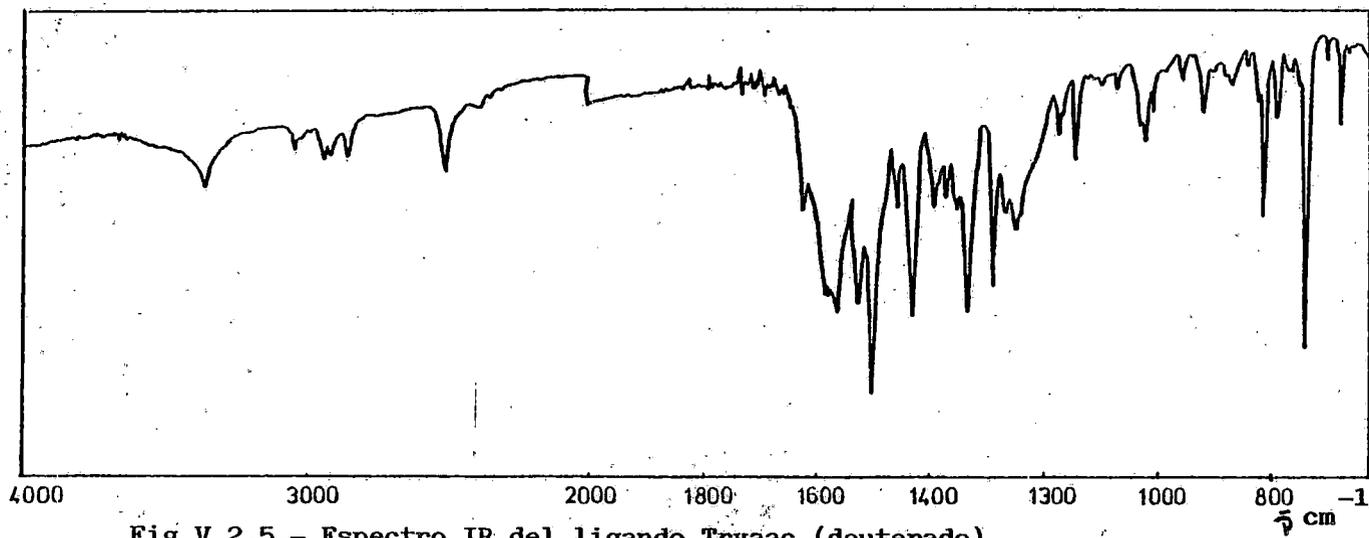


Fig.V.2.5.- Espectro IR del ligando Tryaac (deuterado).

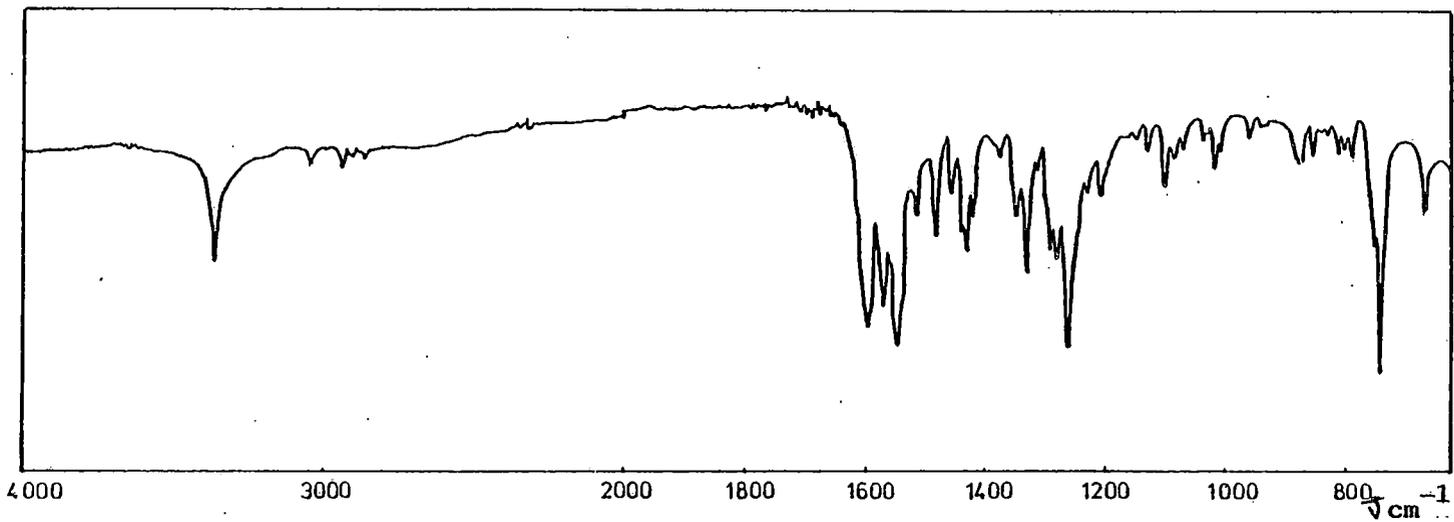
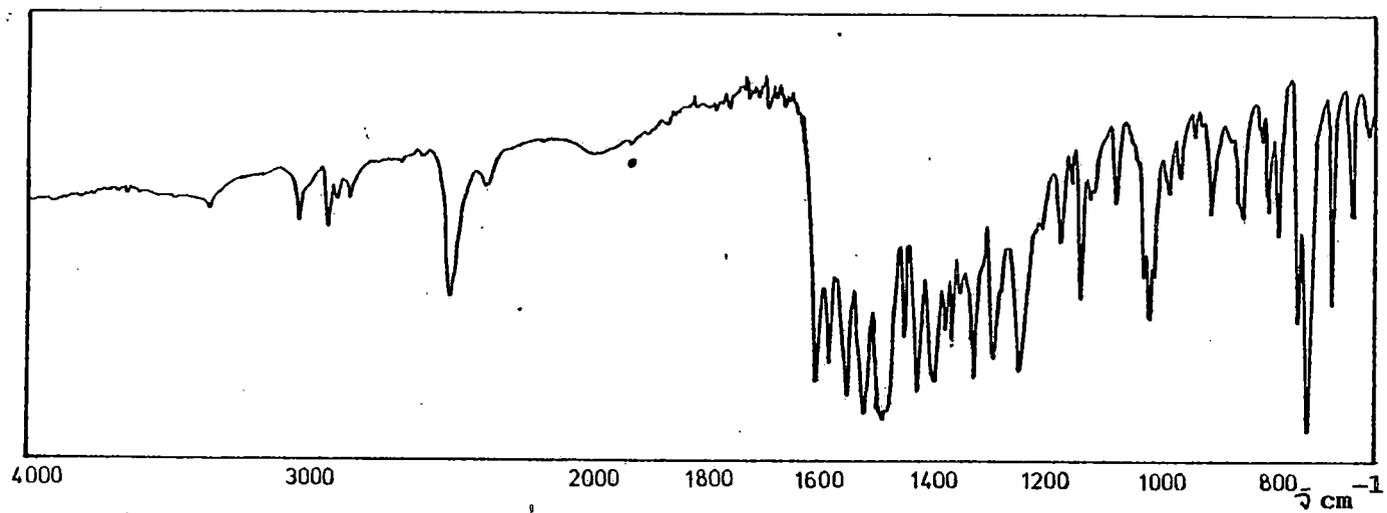


Fig.V.2.2.- Espectro IR del ligando Tryaap.

Fig.V.2.3.- Espectro IR del ligando Tryaap(deuterado).



### V.3.- ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE LOS LIGANDOS Tryaap Y Tryaac

Para el ligando Tryaap se han realizado varios espectros en diferentes condiciones: a) Un primer espectro (Fig.V.2.2) obtenido en disolución de cloroformo deuterado; b) Un segundo espectro (Fig.V.2.3) obtenido inmediatamente después de añadir unas gotas de  $D_2O$  a la disolución original de cloroformo deuterado. c) Un tercer espectro (Fig.V.2.4) obtenido de la misma disolución anterior, pero realizado 24 horas más tarde y,

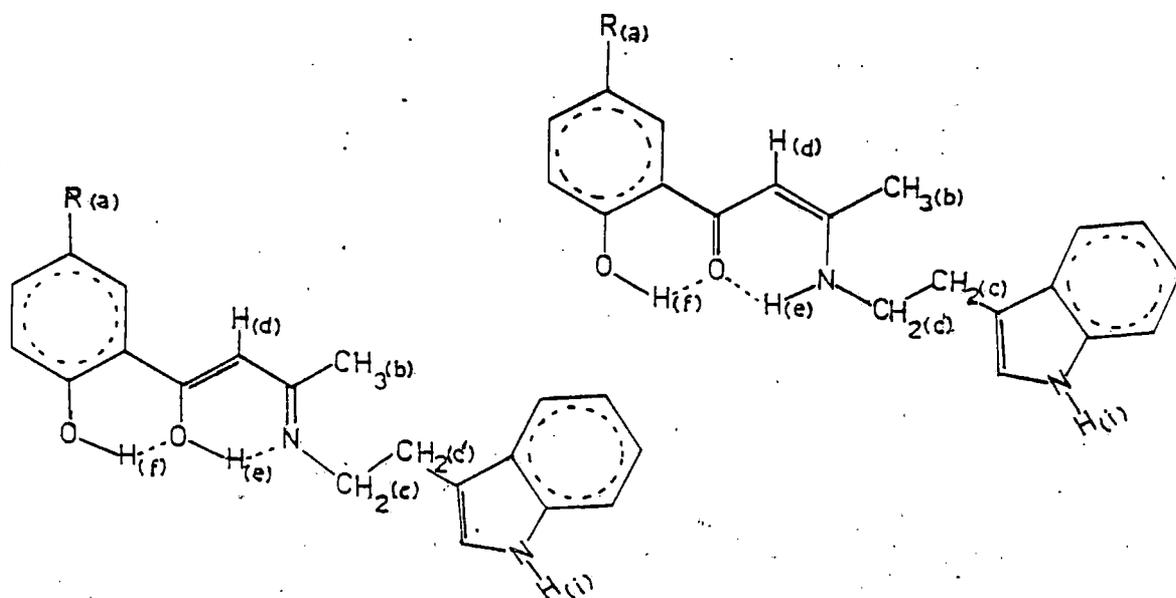


Fig.III.3.1.- Ligandos Tryaap y Tryaac.-

d) Un cuarto espectro (Fig.V.2.5) obtenido irradiando esta última disolución a la frecuencia del cuádruplete a 3,60  $\delta$ , con el fin de discernir con que protones están acoplados.

Para el ligando Tryaac se han realizado los espectros en las mismas condiciones que para el ligando Tryaap, excepto en el apartado d), en el que se irradió el triplete centrado a 3,08 $\delta$ , en lugar de a 3,60 $\delta$ . Estos espectros están representados en las Fig.V.3.6-9.

### V.3.1.- Discusión y asignación de las señales.-

En la Fig.V.3.1 se propone una primera aproximación estructural de estos compuestos, en la que se han subindicado los protones para su mejor identificación.

#### i) Protones metilo.-

Los protones (Hb) tienen, básicamente, el mismo ambiente químico en los dos ligandos, por lo que no es de extrañar que sus respectivas señales aparezcan en la misma posición en ambos espectros.

Asignamos la señal a 1,94 $\delta$ , que se presenta tanto en el espectro del Tryaap, FigV.3.2, como en el espectro del Tryaac, Fig.V.3.6, a los protones metilo (Hb) adyacentes al enlace Carbono-Nitrógeno, basándonos para ello en la discusión mantenida en la sección III.3. Estas señales son comparables con las correspondientes que se presentan en los ligandos Aäcen(2,06 $\delta$ ), Aapen(2,1 $\delta$ )(13) y Aappen(2,03 y 2,05  $\delta$ )(14).

Los protones del metilo bencénico en el ligando Tryaac

resuenan como un singlete a  $2,24\delta$ , Fig.V.3.6, al igual que en el ligando Aacen (Fig.III.3.2, Sección III.3.2).

#### ii) Protones aromáticos.-

Los protones aromáticos se presentan como una señal compleja entre  $6,72\delta$  y  $7,59\delta$  y entre  $6,78\delta$  y  $7,60$  para los ligandos Tryaap y Tryaac, respectivamente. No se calculan las constantes de apantallamiento porque existen dos tipos de anillos aromáticos y la señal es muy compleja.

#### iii) Protones N-H indol.-

Junto al multiplete de los protones aromáticos aparece una señal, relativamente ancha, típica de los protones unidos a átomos de nitrógeno, debido a la relajación del cuadrupolo. Al añadir  $D_2O$  a la disolución, tanto del ligando Tryaap Fig.V.3.3, como del ligando Tryaac, Fig.V.3.7, esta señal desaparece inmediatamente.

Asignamos las señales a  $8,08\delta$  en el espectro del ligando Tryaap, Fig.V.3.2, y a  $8,11\delta$  en el del Tryaac, Fig.V.3.6, a los protones N-H del grupo indol.

#### iv) Protones vinílicos.-

Los protones vinílicos Hd resuenan normalmente en la región de  $4,5-6,0\delta$  (16). El hecho de que predomine la estructura "B" o la "A" no influye en la señal correspondiente a estos protones.

Asignamos la señal a  $5,60\delta$  en ambos espectros al protón vinílico de cada uno de los ligandos Tryaap (Fig.V.3.2) y

Tryaac (Fig.V.3.7).

v) Protones metilén.-

Los protones metilén resuenan en la zona 1.4-4.4  $\delta$ , dependiendo del grado de desapantallamiento producido por los átomos vecinos (17). En nuestro caso, en esta región, además de las señales ya asignadas, sólo aparece un triplete centrado a 3,08 y un cuatriplete a 3,60  $\delta$ , en ambos ligandos.

Es de esperar, en principio, que los protones Hc estén más desapantallados que los protones Hc', ya que los primeros tienen un átomo de nitrógeno vecino. La mayor electronegatividad, del nitrógeno con respecto al carbono, provoca un mayor desapantallamiento de los protones Hc; por tanto, la señal, de estos últimos, debe presentarse a un valor de  $\delta$  mayor (3,60)

El hecho de que estos protones estén acoplados o no con el protón He será indicativo de la existencia predominante del tautómero "B" o "A" (Fig.V.2.1), como se vió en el caso del ligando Aacen.

La diferencia entre estos protones metilén y los correspondientes a la base de Schiff Aacen es que la molécula ahora es mucho menos simétrica y, por tanto, los cuatro protones metilén, en este caso, no son equivalentes, como sucedía entonces y, además, existe acoplamiento entre los protones Hc y Hc'.

Analizamos primero la señal correspondiente a los protones Hc'. Este par es equivalente y, además, en el carbono adyacente existe otro par de protones (Hc). El acoplamiento

esperado para este caso dará lugar a un triplete (2+1) con intensidades relativas 1:2:1 (coeficientes de  $(x+1)^2$ ) (15). También es de esperar que el pico lateral más alto esté situado del lado de la señal correspondiente a los protones Hc, con los cuales están acoplados. Efectivamente, esto se puede comprobar al observar los espectros de ambos ligandos (Fig.V.2.2, triplete a 3,08  $\delta$ ).

Si consideramos que los protones Hc están acoplados con los protones Hc' y el protón He, la señal esperada tendría que ser un sextuplete ( (2+1)(1+1)=6 ); sin embargo, es usual que este sextuplete no aparezca como tal, sino que se presente en su lugar, un cuatriplete debido al acoplamiento de 3 protones equivalentes.

Este cuatriplete se mantiene al deuterar la disolución, como se puede ver en el espectro b) (Fig.V.3.3 y 7). Sin embargo, en el espectro c), obtenido 24 horas después de la deuteración, en el cual la señal correspondiente al protón He ha desaparecido, el cuatriplete se convierte en un triplete. Podemos concluir, por consiguiente, que existe acoplamiento entre los protones Hc y el protón He que, por otra parte, nos induce a pensar que la estructura predominante es la "B" y no la "A" (Fig.V.2.1).

La constante de acoplamiento es  $J=6\text{cps}$  para el ligando Tryaap y  $J=7\text{cps}$  para el Tryaac. Estos valores confirman que el protón He está sobre el átomo de nitrógeno con intercambio despreciable hacia el oxígeno (18).

**vi) Protón fenólico .-**

Tanto en el ligando Tryaap como en el ligando Tryaac, los protones fenólicos tienen un ambiente químico similar a los correspondientes en el ligando Aacen y, por tanto, deben presentar una señal en una posición muy cercana.

Al protón fenólico le asignamos la señal a 13,68  $\delta$  en el espectro del Tryaap y la señal a 13,46  $\delta$  en el espectro del Tryaac. Como se puede ver en ambos espectros esta señal desaparece, inmediatamente, después de deuterar la disolución (Fig.V.3.3 y 6), lo que confirma que es un protón O-H.

**vii) Protones N-H .-**

Ya hemos comentado que este protón está sobre el átomo de nitrógeno, y todo el razonamiento dado para este tipo de protones en la sección III.2.1 es válido también aquí.

En los espectros de cada uno de los ligandos, Tryaap y Tryaac, se puede observar:

- a) La señal se presenta ancha, típica de protones sobre un átomo de nitrógeno.
- b) La señal no desaparece inmediatamente después de deuterar la disolución con D<sub>2</sub>O.
- c) Existe acoplamiento de spins entre los protones H<sub>e</sub> y H<sub>c</sub>.

Esto nos induce a concluir que la estructura predominante es la "b" (Fig.V.2.1) para ambos ligandos, al menos en disolución de cloroformo. Aunque, es probable que en estado sólido predomine, también, el mismo tautómero, como parece indicar el espectro IR.

TABLA V.3.1.- Ligando Tryaap.-

tipo de protón	número	señal( $\delta$ )	multíp.	J(cps)	
metilo	Hb	3	1,94	singulete	-
metilén	Hc	2	3,61 (3,56; 3,60; 3,63; 3,66)	cuatriplete	6
metilén	Hc'	2	3,08 (3,05; 3,08; 3,12)	tripleto	6
vinil	Hd	1	5,60	singulete	-
aromat.	Hg+Hh	9	6,72-7,59	compleja	-
N-H(indol)	Hi	1	8,08	singulete/ancho	-
N-H(imino)	He	1	11,03	singulete/ancho	-
O-H(fenol)	Hf	1	13,68	singulete	-

TABLA V.3.2.- Ligando Tryaac.-

tipo de protón	número	señal( $\delta$ )	multíp.	J(cps)	
metilo	Ha	3	2,24	singulete	-
metilo	Hb	3	1,94	singulete	-
metilén	Hc	2	3,60 (3,56; 3,59; 3,62; 3,65)	cuatriplete	6
metilén	Hc'	2	3,08 (3,05; 3,08; 3,11)	tripleto	6
vinil	Hd	1	5,60	singulete	-
aromat.	Hg+Hh	9	6,78-7,60	compleja	-
N-H(indol)	Hi	1	8,11	singulete/ancho	-
N-H(imino)	He	1	11,03	singulete/ancho	-
O-H(fenol)	Hf	1	13,46	singulete	-

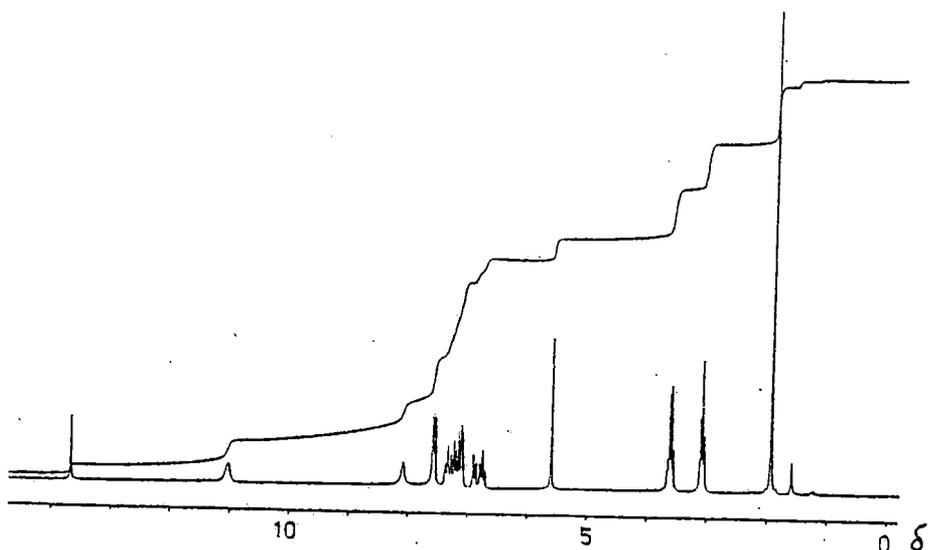


Fig.V.3.2.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Tryaap en cloroformo deuterado.

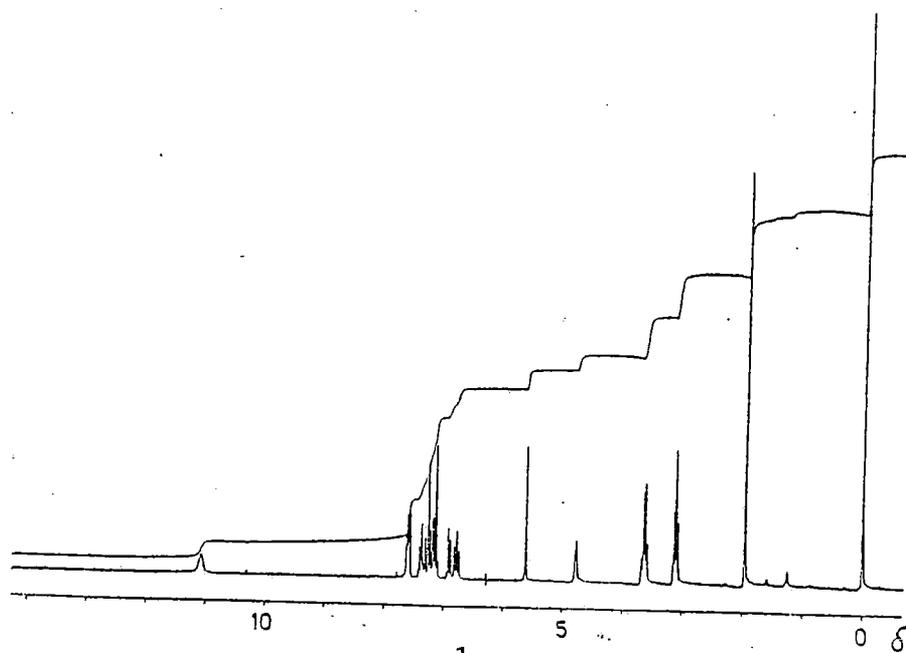


Fig.V.3.3.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Tryaap en disolución de  $\text{DCCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$ .

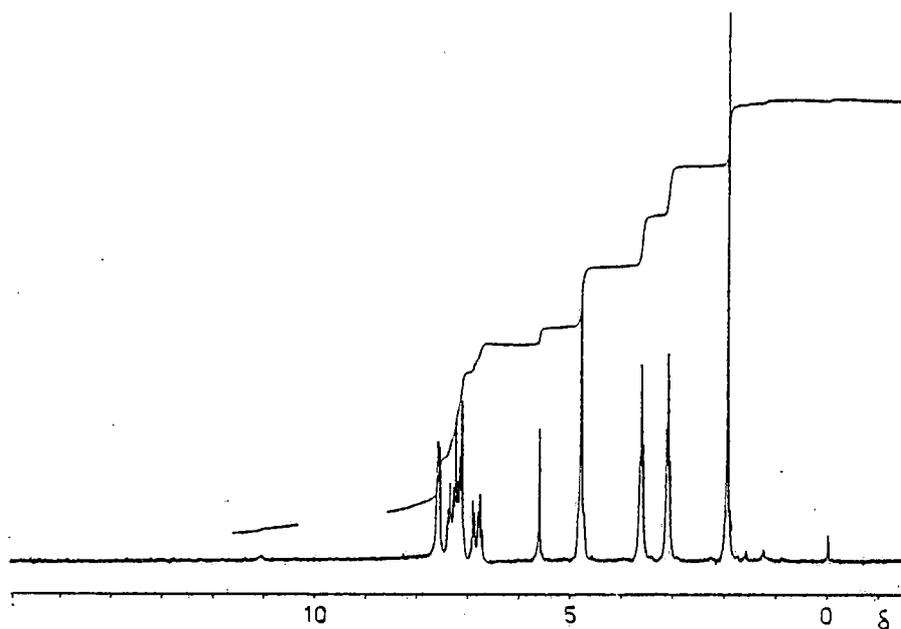


Fig.V.3.4.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Tryaap en disolución de  $\text{DCCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$ . (realizado 24 horas después de añadir el  $\text{D}_2\text{O}$ ).

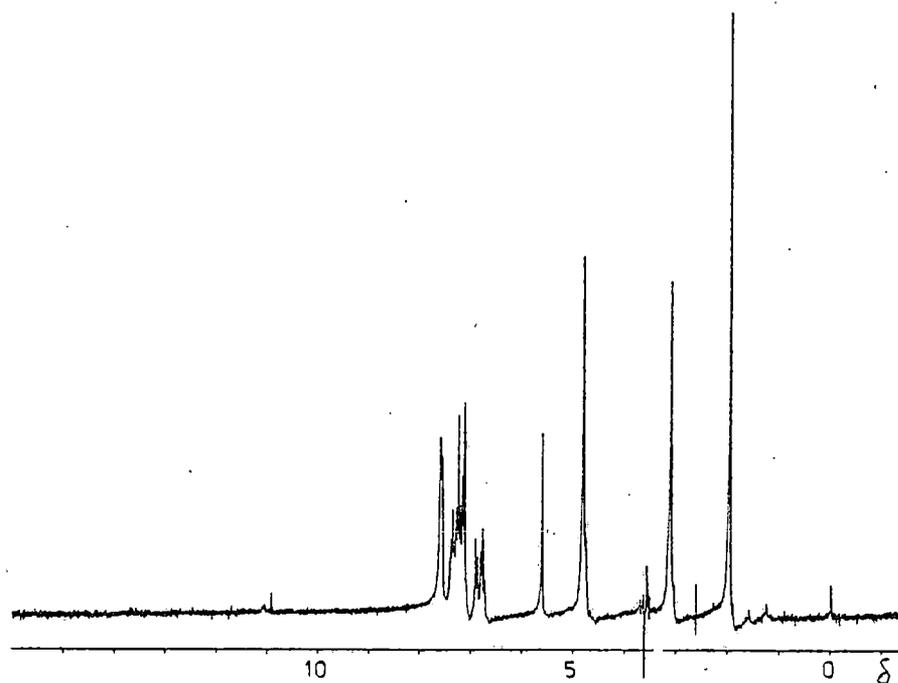


Fig.V.3.5.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Tryaap en disolución de  $\text{DCCl}_3$  (irradiado a 3.60 ).

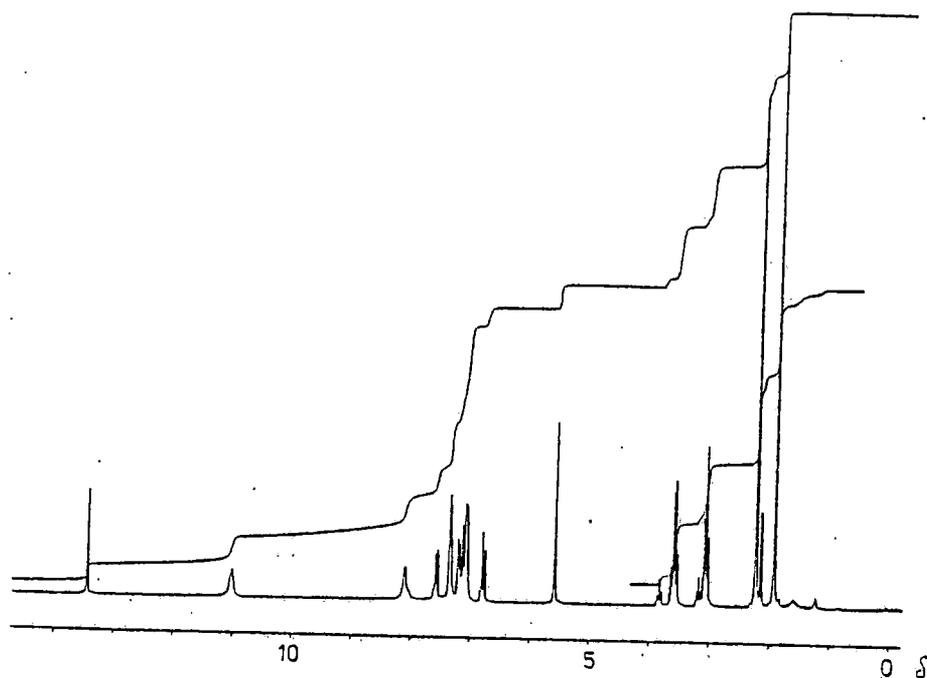


Fig.V.3.6.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Tryaac en disolución de cloroformo deuterado.

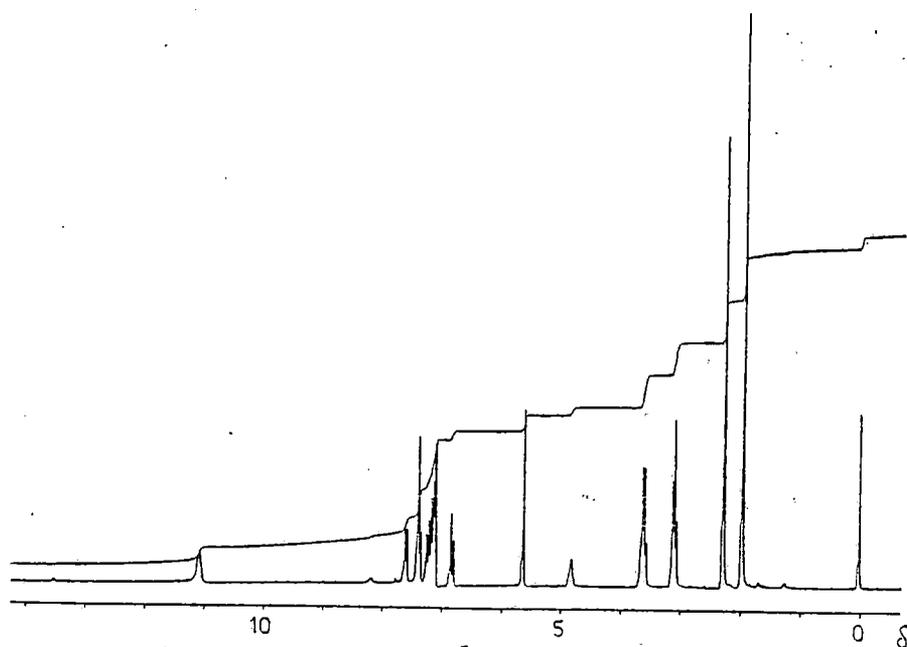


Fig.V.3.7.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Tryaac en disolución de  $\text{CCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$ .

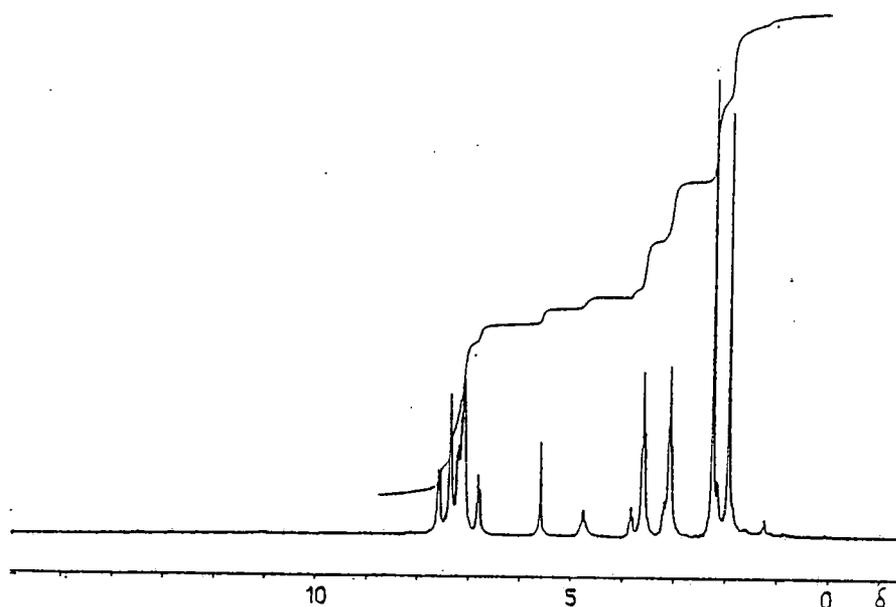


Fig.V.3.8.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Tryaac en disolución de  $\text{DCCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$  (realizado 24horas más tarde).

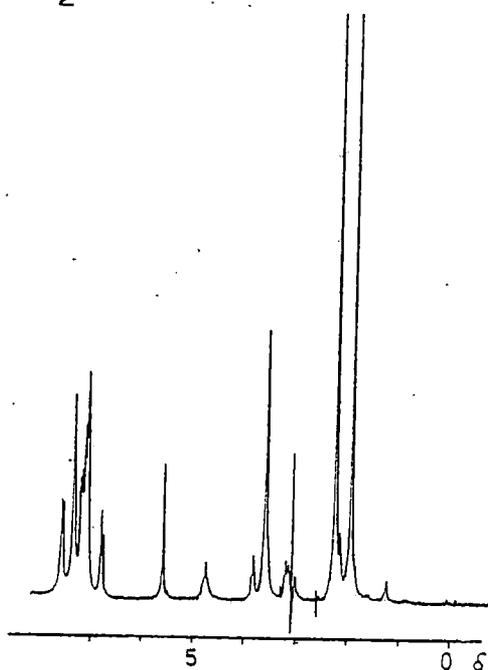


Fig.V.3.9.- Espectro RMN  $^1\text{H}$  del ligando Tryaac en disolución de  $\text{DCCl}_3$  (irradiado a 3.08 )

#### V.4 ESPECTROS ELECTRONICOS.-

Los espectros electrónicos de reflectancia difusa y en disolución en cloroformo, piridina, ciclohexano y etanol de los ligandos Tryaap y tryaac, están representados en las Fig.V.4.2 y V.4.3, respectivamente.

Estos espectros son muy semejantes a los del ligando Aacen (sección III.4), lo que parece confirmar, según se comprueba por RMN (sección V.3) la presencia de la forma cetoamino en ambos compuestos.

La única diferencia entre los espectros electrónicos en disolución de los tres ligandos mencionadas es la aparición, en los espectros correspondientes a los ligandos derivados de triptamina, de una serie de bandas en la zona 260-290nm ( $\epsilon = 7000$ ). Esta serie de bandas pueden ser debidas a transiciones del anillo indol, que se confunden con la banda "g" de los anillos bencénicos ( $\lambda = 265\text{nm}$ ) discutida ya en la sección III.4 y que debe presentarse para los ligandos Tryaap y Tryaac, puesto que estos últimos además del anillo indol, tienen un anillo bencénico.

La banda desdoblada a 350-390nm, tanto en los espectros en estado sólido como en disolución, la asignamos a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los anillos quelatos del tipo descrito

en la Fig.V.4.1, siguiendo la discusión mantenida para el ligando Aacen.

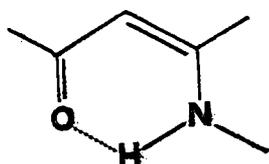


Fig.V.4.1.-

El hombro a 410-440nm presente en los espectros en estado sólido de ambos ligandos, lo asignamos a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  de los grupos carbonilo de la forma cetónica, dominante, según se ha comprobado por RMN, en el equilibrio tautomérico cetoenólico. El enmascaramiento del mismo en disolución a pesar de mantenerse el color amarillo, lo atribuimos, como hacíamos en el caso del ligando Aacen, a la proximidad de la más intensa  $\pi \rightarrow \pi^*$  (350-390nm).

La banda de mayor energía a 225nm en disolución en etanol, debe ser, siguiendo el mismo razonamiento, la banda "K" de los anillos bencénicos.

Tabla VI.4.1.-

Bandas del espectro electrónico del ligando Tryaap.-

disolvente	bandas(nm)	
ciclohexano	(xxx)	360                      375(h)
etanol	(xxx)	360                      375(h)
cloroformo	(xxx)	363                      375(h)
piridina		364                      380(h)

(xxx)= tres bandas muy débiles a aproxim. 260,280 y 290nm

Tabla VI.4.2.-

Bandas del espectro electrónico del ligando Trymdk.-

disolvente	bandas(nm)	
ciclohexano	(xxx)	360                      375(h)
etanol	(xxx)	360                      375(h)
cloroformo	(xxx)	363                      375(h)
piridina		365                      380(h)

(xxx)= tres bandas muy débiles a aproxim. 260,280 y 290nm

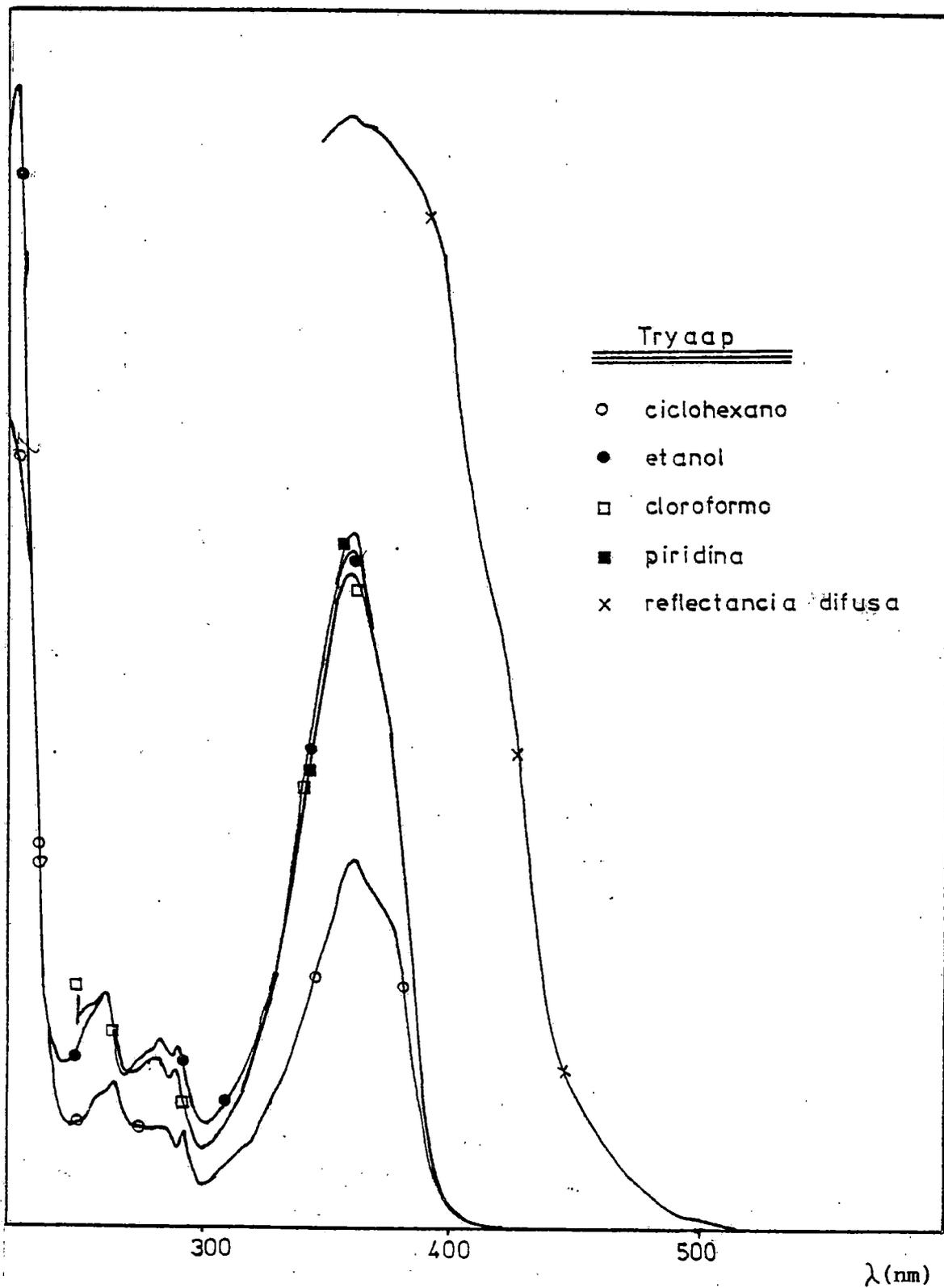


Fig.V.4.2.- Espectros electrónicos del ligando Tryaap.

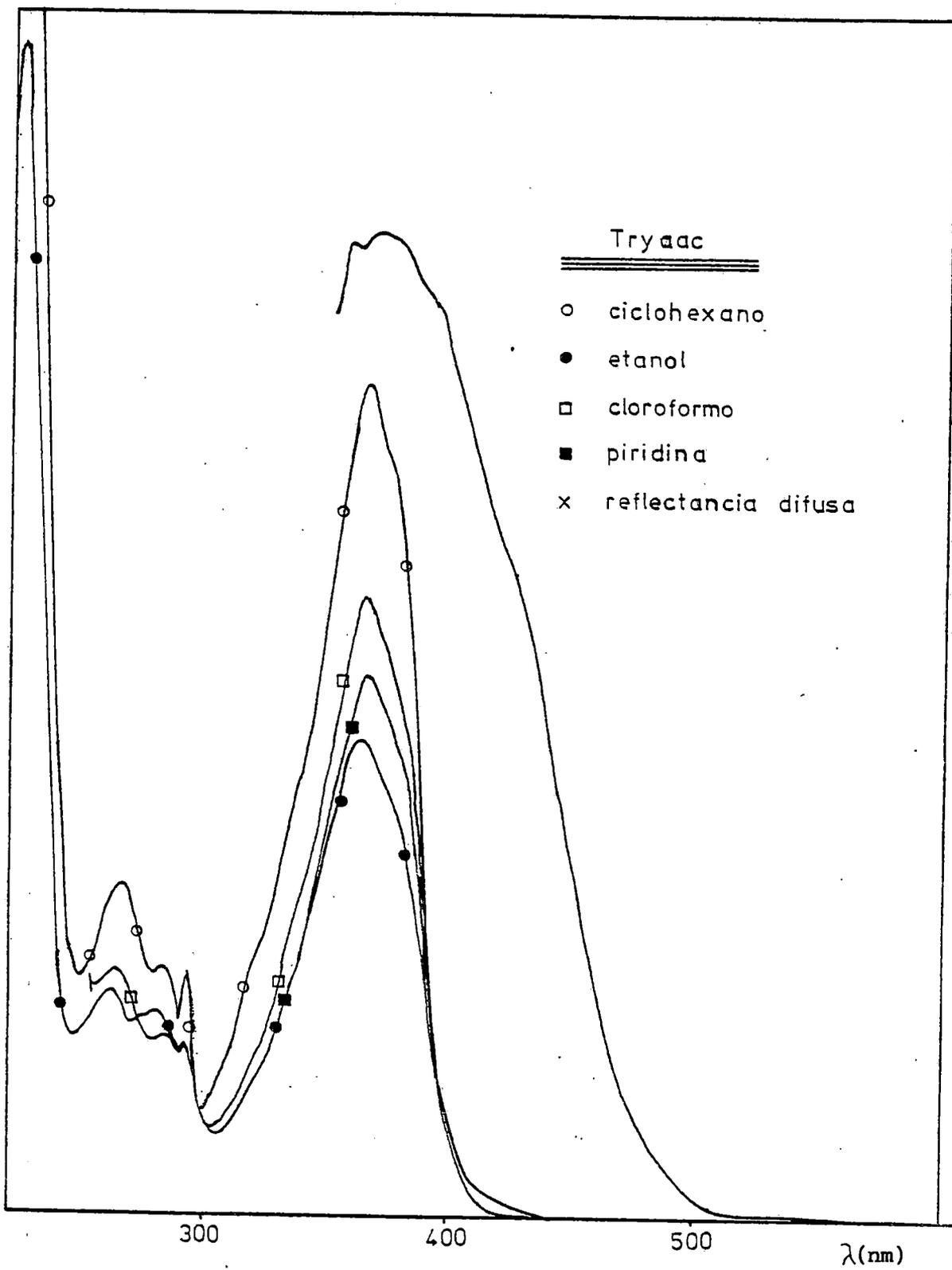


Fig.V.4.3.- Espectros electrónicos del ligando Tryaac.

## V.5.- ESPECTROS DE MASAS.-

Se han realizado los espectros de masas de los ligandos Tryaap (Fig.V.5.1) y Tryaac (Fig.V.5.2), en las condiciones descritas en el apartado destinado a aparatos. Por otra parte, se ha realizado también un análisis de alta resolución al objeto de identificar el ion molecular, así como los fragmentos más importantes. En las Tablas V.5.1 y V.5.2 se recogen los datos obtenidos del análisis de alta resolución. En la primera y segunda columna se muestran los valores de m/e encontrados y calculados, respectivamente. En las columnas tercera y cuarta se muestra la composición y la intensidad relativa de cada pico, respectivamente.

En la Fig.V.5.3 se presenta un probable mecanismo de fragmentación, así como las asignaciones de los picos más importantes del espectro de cada uno de los ligandos.

Los pesos moleculares esperados para cada ligando son :

Tryaap= C H N O      P.M.= 320  
          20 20 2 2

Tryaac= C H N O      P.M.= 334  
          21 20 2 2

Tabla V.5.1.- Análisis de alta resolución del ligando Tryaap.

m/e exp.	m/e teor.	composición				intens. rel.
		C	H	N	O	
320,1484	320,1522	20	20	2	2	38,0 %
191,0963	191,0946	11	13	1	2	20,9 %
190,0874	190,0866	11	12	1	2	57,9 %
178,0879	178,0866	10	12	1	2	11,6 %
173,0823	173,0839	11	11	1	1	13,9 %
161,0614	161,0602	10	9	0	2	22,5 %
143,0735	143,0735	10	9	1	0	100,0 %
130,0659	130,0656	9	8	1	0	75,4 %
121,0261	121,0234	7	5	0	2	29,9 %
107,0495	107,0494	7	7	0	1	29,4 %
84,0442	84,0449	4	6	1	1	85,5 %

Tabla V.5.2.- Análisis de alta resolución del ligando Tryaac

m/e exp.	m/e teor.	composición				intens. rel.
		C	H	N	O	
334,1676	334,1681	21	22	2	2	27,2 %
292,1570	292,1576	19	20	2	1	8,7 %
204,1020	204,1024	12	14	1	2	30,4 %
175,0785	175,0759	11	11	0	2	25,8 %
162,0920	162,0918	10	12	1	1	22,2 %
143,0728	143,0735	10	9	1	0	54,1 %
130,0638	130,0656	9	8	1	0	100,0 %
121,0666	121,0653	8	9	0	1	66,6 %
84,0442	84,0449	4	6	1	1	94,5 %

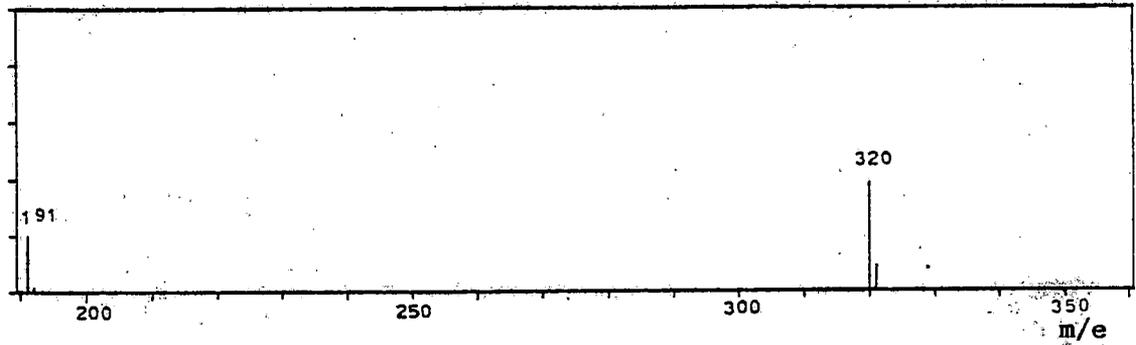
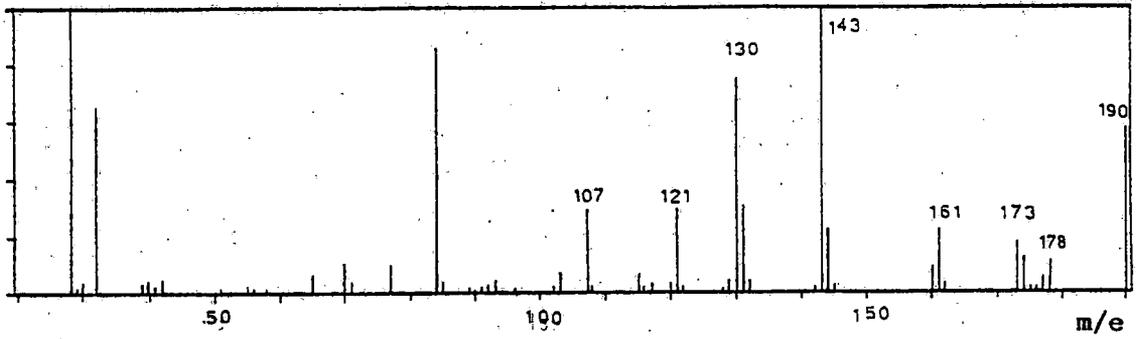


Fig.V.5.1.- Espectro de masas del ligando Tryaap.

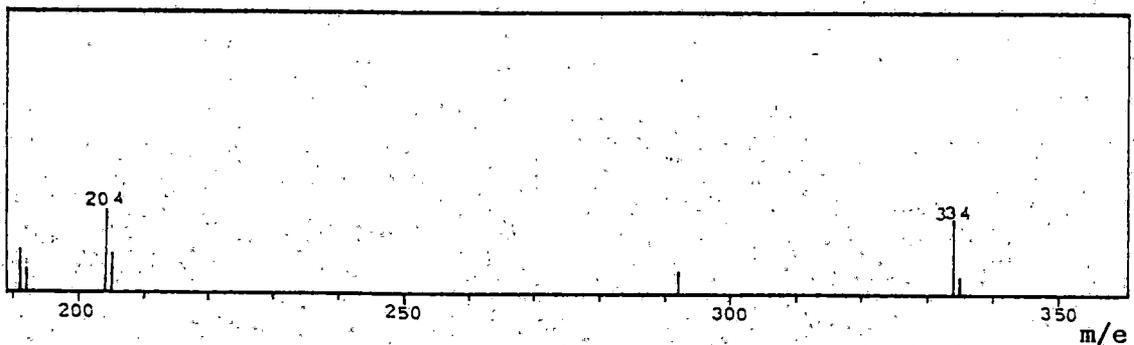
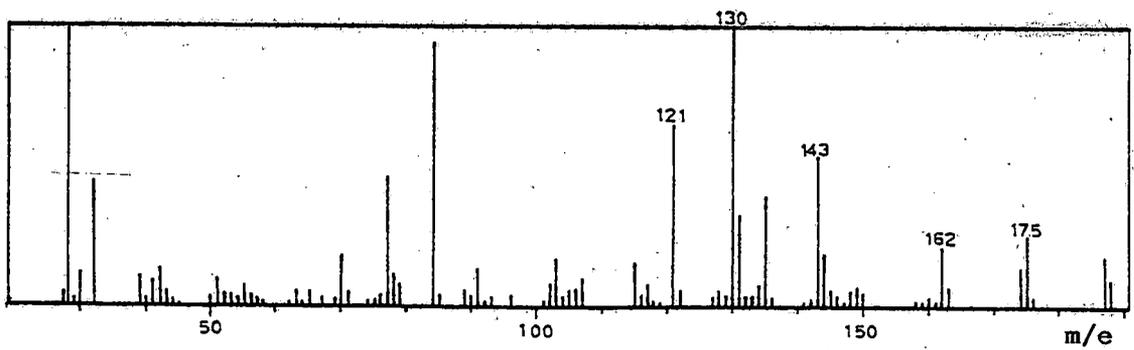


Fig.V.5.2.- Espectro de masas del ligando Tryaac.

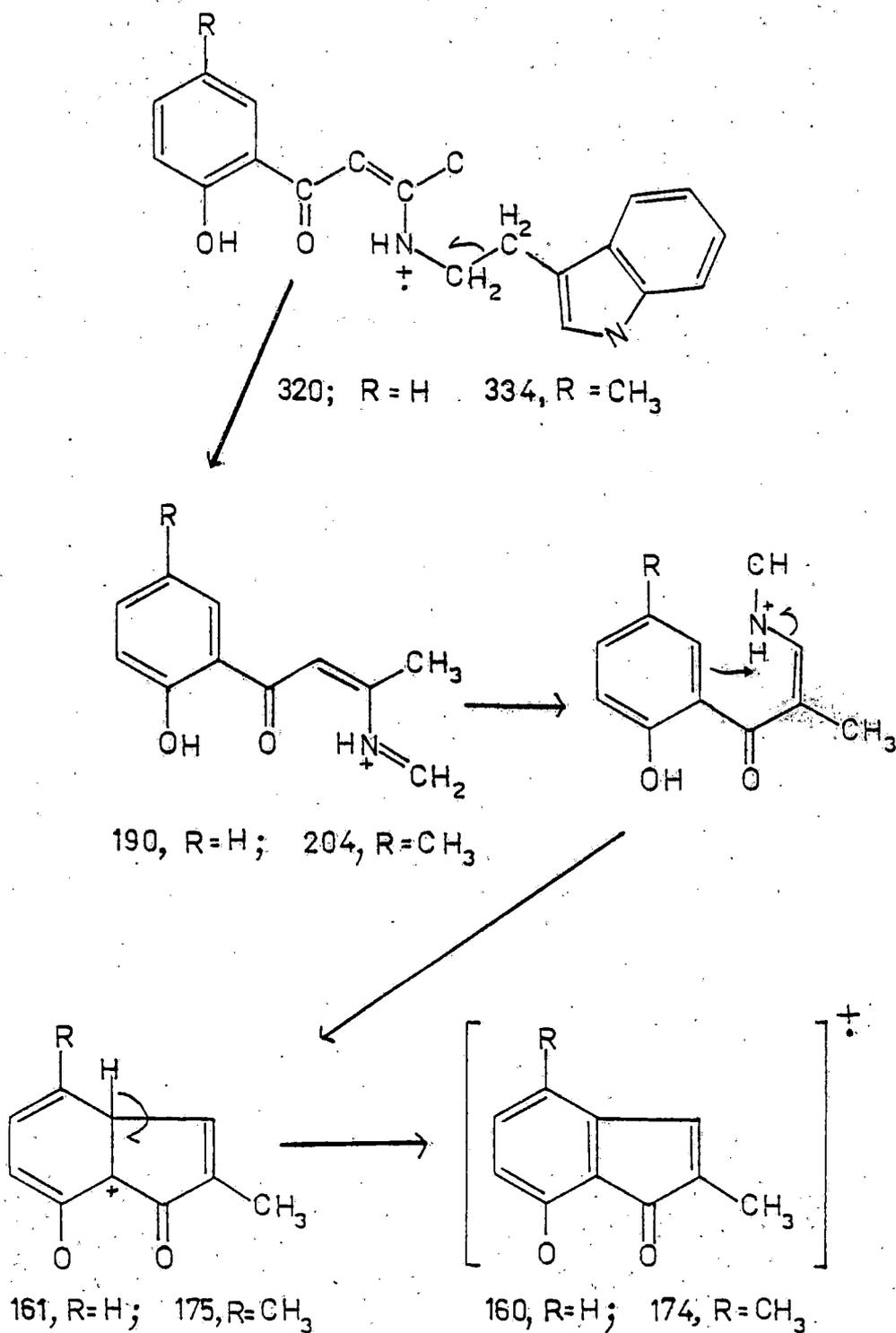


Fig.V.5.3.- Mecanismo de fragmentación propuesto para los ligandos Tryaac y Tryaac.

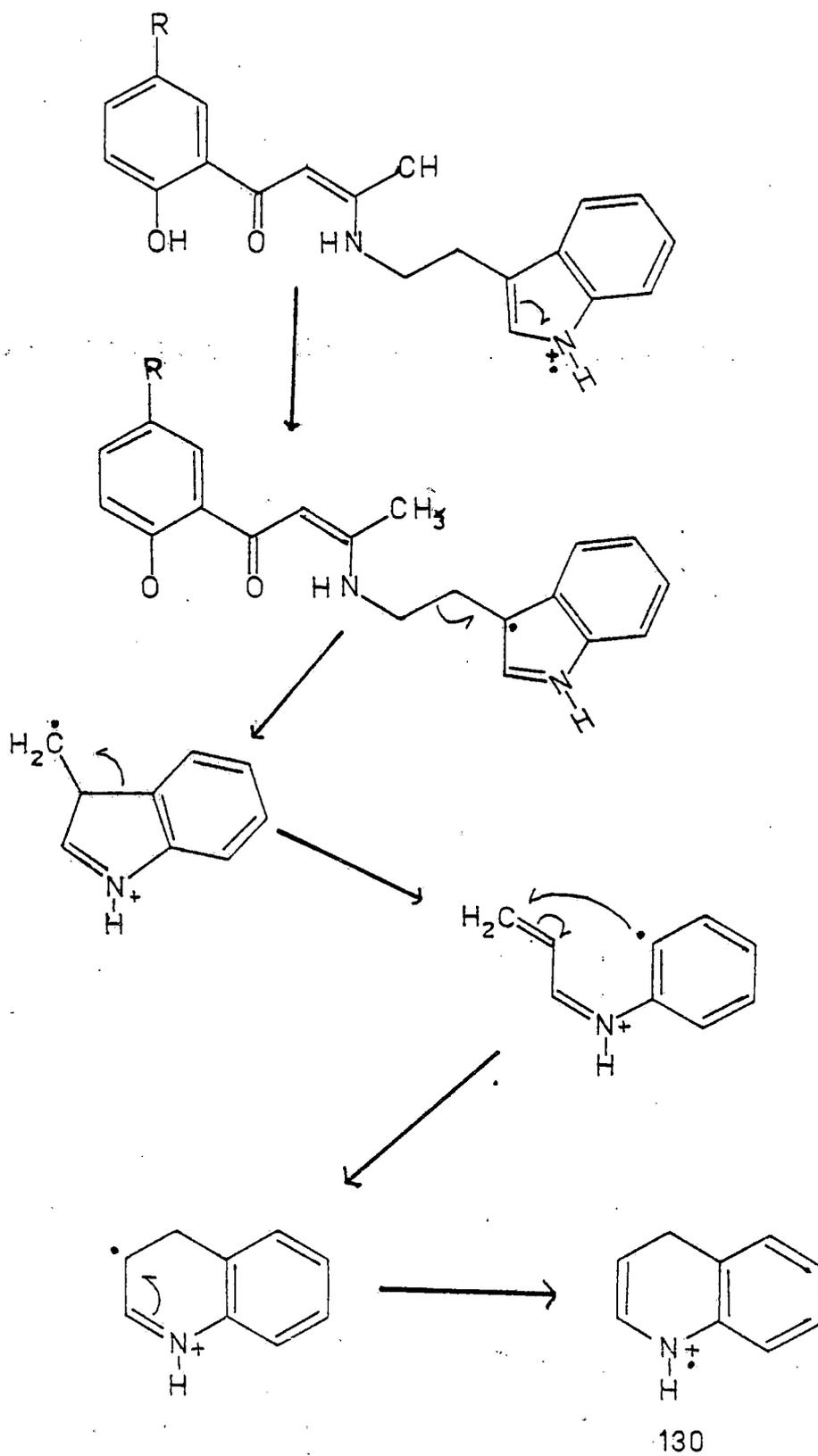


Fig.V.5.3.- (continuación)

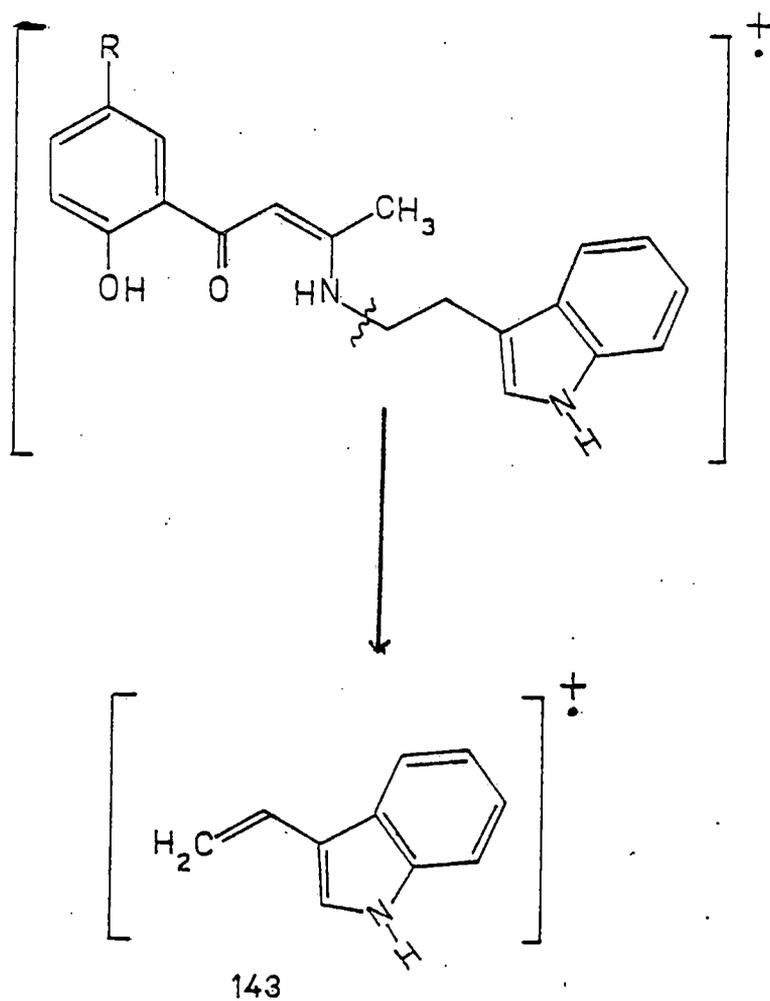


Fig.V.5.3.- (continuación).

V.6.- BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO V.-

- (1) Baker, W.; Harborne, J. B.; Ollis, W. D.; J. Chem. Soc., 3215 (1952).
- (2) Baker, Wilson; ibid, 1381 (1933)
- (3) Bellamy, L. J.; "The Infrared Spectra of Complex Molecules". Ed. Chapman & Hall, Vol. I, 3 Ed., Londres (1975), pag. 282.
- (4) Williams, D. H. y Fleming, M. A., "Métodos espectroscópicos en Química Orgánica". Ed. Urmo, Bilbao (1974), pg. 79.
- (5) Ir (triptamina)
- (6) Nakanishi, Solomon, "Infrared Absorption Spectroscopy", Ed. Holden-Day, San Francisco (1977), pg. 63.
- (7) Conley, R. T., "Espectroscopia Infrarroja", Ed. Alhambra, Colección Vertrix, 42. Madrid (1979), pg. 335.
- (8) Williams, D. H.; Fleming, M. A.; op. cit., pag. 61
- (9) Kovacic, J. E., Spectrochim. Acta, 23A, 183 (1967)
- (10) Percy, G. C., Thornton, D. A., J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3357 (1972); 35, 2719 (1973)
- (11) Bellamy, L. J.; op. cit. pg. 74 y sig.
- (12) Conley, R. T.; op. cit., pg. 115.
- (13) Fenton, D. E.; Vidali, M.; Vigato, P. A.; Casellato, U.; Gayda, S. E.; Inorg. Chim. Acta, 27, 9 (1978).
- (14) Fenton, D. E.; Bett, G.; Tate, J. R.; Inorg. Chim. Acta, 54, 1101 (1981).
- (15) Dudek, G.; Dudek, E. P.; Tetrahedron, 23, 3245 (1967).

C A P I T U L O : V I

## VI.1.- OBTENCION Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS Cu(tryaap) y Cu(tryaac) .-

Los ligandos Tryaap y tryaac son bases de Schiff tridentadas, puesto que el nitrógeno imínico del grupo indol, frecuentemente, no se coordina (1). La finalidad de la síntesis y estudio de ambos ligandos, capítulo V, reside, para nuestros propósitos en la obtención de los complejos metálicos que forman con el Cu(II).

Los complejos con número de coordinación tres son extremadamente raros (2)(3). Muchos complejos que por su estequiometría parecerían, en principio, tricoordinados se encuentra que poseen números de coordinación más altos. El aumento del número de coordinación en complejos metálicos con ligandos tridentados se puede alcanzar, o bien por adición de moléculas de disolvente, o bien por dimerización o polimerización. Dada la especial estereoquímica que presentan los dos ligandos es de suponer que las unidades moleculares más pequeñas sean al menos diméricas para los respectivos complejos, puesto que la unión de un átomo de Cu a los tres átomos dadores de un mismo ligando crearía grandes tensiones en el seno de la misma base de Schiff coordinada. Además, la dimerización puede dar lugar a que algún o algunos de los

átomos del ligando actúe como puente entre dos iones metálicos. Estos puentes provocan, frecuentemente, interacciones metal-metal que hacen que los complejos posean momentos magnéticos anómalos.

#### VII.1.1.- Síntesis del complejo Cu(tryaap).-

"Se preparó una disolución que contenía 304mg. (0,001mol) del ligando Tryaap en 100ml. de etanol(95%) caliente y se mezcló con otra que contenía 199mg. (0,001mol) de  $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 100ml. de etanol(95%) también caliente. Inmediatamente precipitó un producto verde amarilloso. Se continuó calentando unos 10 minutos. Se filtró, antes de que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente, y se lavó con etanol hasta que el filtrado fue, prácticamente, incoloro. El producto, de color verde claro, se recrystalizó en dimetilsulfóxido. Se secó bajo lámpara de IR y se guardó en un desecador a vacío con pentóxido de fósforo."

#### VII.1.2.- Síntesis del complejo Cu(tryaac).-

Este producto se obtuvo y recrystalizó siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado anterior.

#### VII.2.- Análisis elemental.-

Los porcentajes de Carbono, hidrógeno, nitrógeno y cobre,

tanto teóricos como experimentales se encuentran en la tabla VI.1.1, para ambos complejos. Los datos teóricos se han calculado considerando que son complejos con una relación metal/ligando= 1/1. La fórmula empírica de ambos compuestos está descrita en la misma tabla, así como, los pesos moleculares, suponiendo especies monómeras (metal/ligando=1/1).

#### **Propiedades.-**

Ambos complejos son sólidos pulverulentos de color verde y estables al aire. Son muy insolubles en disolventes usuales como agua, etanol, metanol, cloroformo, benceno, ciclohexano, etc. Los complejos Cu(tryaap) y Cu(tryaac) son solubles en DMSO, aunque el último lo es mucho menos.

Funden con descomposición por encima de 300C.

TABLA VII.1.1

COMPUESTO		CARBONO	HIDROGENO	NITROGENO	COBRE
=====					
Cu(tryaap)					
	teor.	62.90	4.75	7.33	16.64
PM=381.91	exp.	62.58	5.05	7.20	17.00
=====					
Cu(tryaac)					
	teor.	63.70	5.09	7.07	16.05
Pm=395.94	exp.	63.58	4.54	7.01	16.31
=====					
Cu(tryaap)= (C H N O Cu) ; Cu(tryaac)= (C H N O Cu)					
20 18 2 2 n 21 20 2 2 n					
=====					

## VI.2.- ESPECTROS IR DE LOS COMPLEJOS Cu(tryaap) y Cu(tryaac).-

Dado que los análisis elementales indican que son complejos con una relación metal/ligando de 1/1 y que no poseen moléculas adicionales de disolvente coordinadas, sería necesaria la formación de especies dimeras o polimeras (3)(4)(5)(6), en consonancia con lo discutido en la introducción a este mismo capítulo.

La estructura dímera admite dos isómeros (Fig.VI.2.1), el isómero cis y el trans. Este último debe ser mucho más estable, pues en el isómero cis los grupos indol, al estar enfrentados, introducen mayores impedimentos estéricos en la molécula. En la Fig.VI.2.1 proponemos la estructura dimérica trans, sin descartar interacciones más o menos fuertes entre unidades diméricas que darían lugar a la polimerización.

### Discusión y asignación de bandas.-

Los espectros Ir en KBr de los complejos Cu(tryaap) y Cu(tryaac) están representados en las Fig.VI.2.2 y VI.2.3, en los cuales basaremos la siguiente discusión.

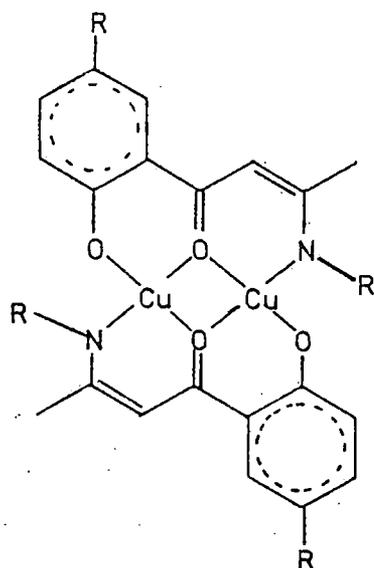


Fig.VI.2.1.-

Región  $4000-1700\text{cm}^{-1}$ .-

En esta región es destacar la banda a  $3400\text{cm}^{-1}$ , en forma de doble pico y de gran intensidad, que presentan ambos complejos. Esta banda, obviamente, la asignamos a la vibración de tensión del enlace N-H, del grupo indol (sección VI.2). La aparición de la misma confirma el hecho de que el protón del grupo indol es poco ácido; es decir, que el metal no lo desplaza. Por otra parte, el pequeño desplazamiento que sufre esta banda con respecto al ligando parece indicar que el enlace N-H es poco afectado al formarse el complejo. De lo anterior se deduce que aunque la base de Schiff posea dos nitrógenos y dos oxígenos, ésta sólo actúa como ligando tridentado.

Los picos de baja intensidad que se observan próximos a  $3000\text{cm}^{-1}$ , los asignamos a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H, tanto saturados como insaturados. Esta asignación está de acuerdo con la hecha para el ligando (sección VI.2).

### Región 1700-1400cm<sup>-1</sup>.-

La banda débil que se presenta a 1615 en el espectro IR del Cu(tryaac), pero no en el del Cu(tryaap), lo atribuímos al anillo bencénico trisustituído asimétricamente (7). Esta banda se presenta también en el ligando Tryaac, así como en el ligando Aacen y sus complejos con Cu(II) y Ni(II). (sección III.2, IV.2 y V.2 ).

La banda a 1590cm<sup>-1</sup> la asignamos a las vibraciones de tensión de los enlaces C=O y C=C, en consonancia con otras asignaciones hechas previamente (sección III.2, IV.2 y V.2).

Debido a la deslocalización electrónica, el enlace carbono-nitrógeno adquiere cierto carácter de doble enlace, presentándose la  $\nu(C=N)$  (7) a 1510cm<sup>-1</sup>. Esta banda es ancha debido a que hay contribución de las vibraciones de tensión de los enlaces C=C aromáticos.

La banda a 1470cm<sup>-1</sup> en el complejo Cu(tryaac) debe ser la de la vibración de tensión de menor frecuencia de los enlaces C=C de los anillos bencénicos (8). En el complejo Cu(tryaap) se presenta en forma de doble pico a 1470 y 1450cm<sup>-1</sup> (8).

### Región 1400-900cm<sup>-1</sup>.-

La banda a 1300-1310cm<sup>-1</sup>, que se presenta en ambos complejos, la asignamos a la vibración de tensión del enlace C-O fenólico (9)(10).

Para el ligando Tryaap se presenta una banda muy fuerte a 1260cm<sup>-1</sup>, que al deuterar solamente disminuye su intensidad, lo que justificamos por la existencia de otro modo vibracional diferente, que absorbe conjuntamente a la misma frecuencia.

Esta interpretación está en consonancia con el hecho de que una débil banda se mantenga en el complejo Cu(tryaap) a  $1240\text{cm}^{-1}$  y a  $1250\text{cm}^{-1}$  en el complejo Cu(tryaac). Presumiblemente, esta banda es debida a algún modo vibracional perteneciente al grupo indol.

#### Región $900-250\text{cm}^{-1}$ .-

Se sigue manteniendo la banda correspondiente a las vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces C-H (aromáticos).

El espectro Ir del complejo Cu(tryaac) presenta dos bandas en esta región, a  $820$  y  $740\text{cm}^{-1}$ . La primera corresponde a las vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces C-H del anillo bencénico trisustituido (1,2,4); la segunda a  $740\text{cm}^{-1}$  la asignamos al mismo modo vibracional en el grupo indol (orto-sustituido).

Para el complejo Cu(tryaap) se presenta una banda intensa, en forma de doble pico, a  $740$  y  $750\text{cm}^{-1}$ , que asignamos a las vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces C-H de los dos anillos bencénicos orto-sustituidos, de acuerdo con la discusión mantenida para el ligando Tryaap, la banda de menor energía debe corresponder a los enlaces C-H del grupo indol, mientras que la de mayor energía a los de la o-hidroxi-acetofenona.

Tabla VI.2.1.- Principales bandas IR.-

Tryaap	Tryaac	Cu(tryaap)/Cu(tryaac)	asignaciones
3380(f)	3380(f)	3425(f)	3425(f) $\nu$ (N-H)
3200-2800(a)/3200-2600(a)			$\nu$ (O-H)
3060(d)	3060(d)	3060(d)	3060(d) $\nu$ (C-H) insat.
2950(d)	2950(d)	2950(d)	2950(d) $\nu$ (C-H) saturados
2920(d)	2920(d)	2920(d)	2920(d) $\nu$ (C-H) "
2870(d)	2870(d)	2870(d)	2870(d) $\nu$ (C-H) "
	1615(d)		1610(d) $\nu$ (C=C) arom.
1600(mf)	1595(f)	1590(f)	1590(f) $\nu$ (C=C) + (C=C)
1575(f)	1580(f)		$\nu$ (C=C)
1555(mf)	1550(mf)		$\nu$ (C=C)
		1513(mf)	1513(mf) $\nu$ (C=N)
1490(m)	1490(m)		
		1470(f)	1480(f)
		1450(f)	
1440(m)	1435(m)		1430(f)
1335(f)	1335(f)	1330(m)	1340(m)
1280(m)	1290(f)	1305(f)	1310(f) $\nu$ (C-O)
1260(mf)	1265(mf)		$\delta$ (H-O)
		1240(f)	1250(f)
1210(d)	1210(d)	1220(d)	1210(d)
1095(d)	1100(d)	1090(d)	1090(d)
		1070(d)	1070(d)
870(d)		870(d)	

	815(f)		820(f)	$\delta$ (C-H) 1,2,4-sust.
750(m)		750(f)		$\delta$ (C-H) 1,2-sust.
740(mf)	740(mf)	740(mf)	740(mf)	$\delta$ (C-H),indol

=====

mf= muy fuerte; f=fuerte; m= media; d= d6bil; a=ancha

=====

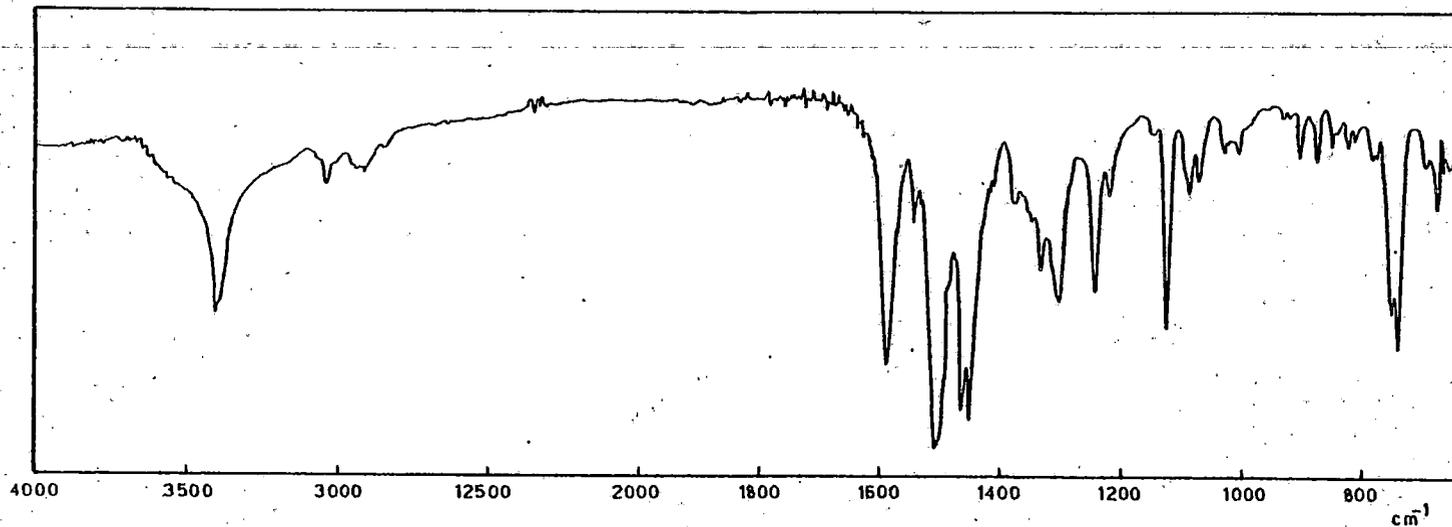
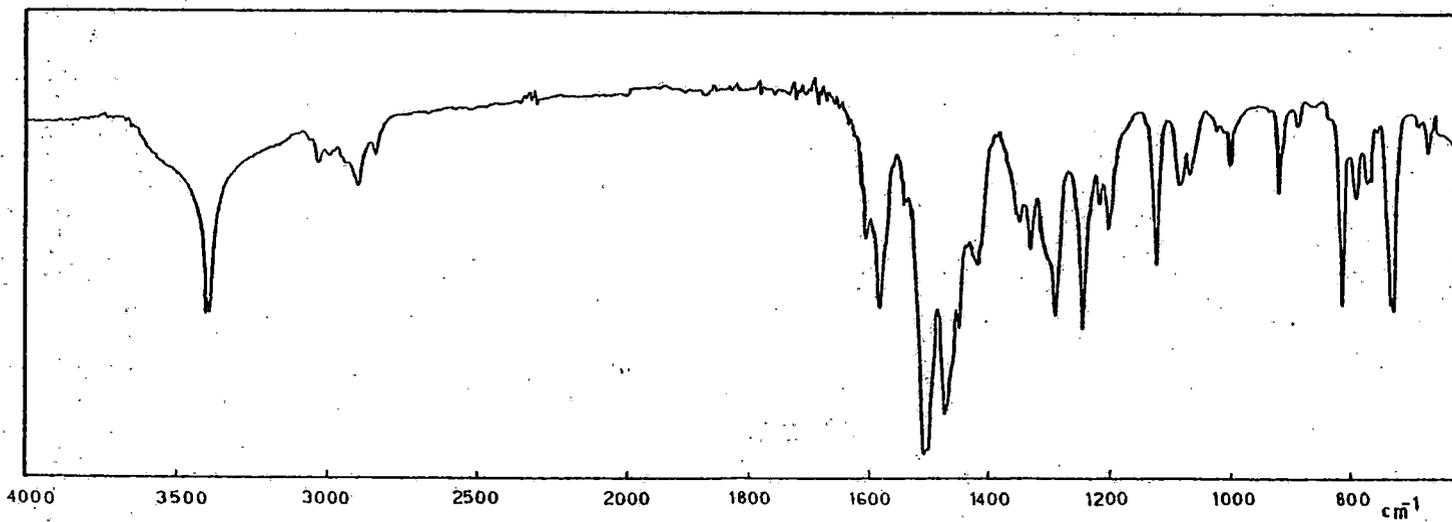


Fig.VI.2.2.- Espectro Ir del complejo Cu(tryaap).

Fig.VI.2.2.- Espectro Ir del complejo Cu(tryaac).



### VI.3.- PROPIEDADES MAGNETICAS

Se ha utilizado el método Gouy descrito en la sección II.3, a la que haremos referencia a lo largo de la discusión siguiente.

En todas las determinaciones experimentales de susceptibilidades magnéticas de este capítulo se usó siempre el mismo tubo, cuyas constantes  $B$ , calculadas de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado II.3.1, son las siguientes:

$$B(0.8) = 892.35 \times 10^{-6} \text{ cgs}$$

$$B(1.1) = 502.12 \times 10^{-6} \text{ cgs}$$

con un volumen de muestra de 0.328ml.

#### VI.3.1.- Comportamiento magnético del complejo $\text{Cu}(\text{tryaap})$ .-

En la tabla VI.3.1 se muestran los datos experimentales obtenidos para este complejo. Las medidas se realizaron a una temperatura de 20C.

Tabla VI.3.1.-Datos experimentales del complejo Cu(tryaap) .-

pesadas					
	sin campo	con campo		incremento de peso	
		0.8	1.1	0.8	1.1
Tubo vacio	6.92140	6.92080	6.92038	0.00060	0.00102
Tubo llenc	<u>7.07740</u>	7.07690	7.07655	<u>-0.00050</u>	<u>-0.00085</u>
W=	0.15600			$\mu = 0.00010$ 0.8	$\mu = 0.00017$ 1.1

Tabla VI.3.2.- Contribución diamagnética de los átomos en el complejo Cu(tryaap) .-

átomos	n(i)	X(i)x10 <sup>+6</sup>	n(i).X(i)x10 <sup>+6</sup>
C	20	-6.00	-120.00
H	18	-2.93	-52.74
O	2	-4.61	-9.22
N	2	-5.57	-11.14
Cu	1	-12.80	-12.80
			$\sum n(i).X(i) = -205.90 \times 10^{-6}$

Tabla VI.3.3.- Corrección de constitución Cu(tryaap) .-

tipo de enlace	n. de enlaces	corrección por enlace $\times 10^{+6}$	corrección total $\times 10^{+6}$
----------------	---------------	--	-----------------------------------

aromáticos	12	-0.24	-2.88
C=N-R	1	8.20	8.20

$$\lambda = 5.32 \times 10^{-6}$$

La susceptibilidad magnética gramo para cada valor del campo se obtuvo al sustituir los valores experimentales en la Ec.I:

$$Xg(0,8) = 0.633 \times 10^{-6}$$

$$Xg(1,1) = 0.608 \times 10^{-6}$$

y el valor medio:

$$Xg(\text{media}) = 0.62 \times 10^{-6}$$

Teniendo en cuenta que el análisis elemental y la determinación por absorción atómica del cobre corresponde a un complejo con una relación metal/ligando igual a 1/1, el peso molecular será 381.90. Aplicando la Ec.II obtenemos la susceptibilidad gramo.

$$X_m = (0.62 \times 10^{-6}) \times 381.90 = 236.78 \times 10^{-6}$$

Mediante la Ec.III se calcula la corrección diamagnética,

Xd. Los datos y el cálculo de  $n(i)X(i)$  se muestran en la Tabla VI.3.2. El cálculo de la corrección de constitución se da en la Tabla VI.3.3. Con estos obtenemos que:

$$X_d = \sum n(i)X(i) + \lambda = (-205.90 + 5.32) \times 10^{-6} = -200.6 \times 10^{-6} \text{ cgs}$$

y la susceptibilidad iónica será:

$$X = X_m - X_d = 236.8 \times 10^{-6} - (-200.6 \times 10^{-6}) = 437.4 \times 10^{-6} \text{ cgs/átomogrammo.}$$

y el momento magnético efectivo se obtiene sustituyendo en la Ec.V, teniendo en cuenta que  $T = 295\text{K}$ .

$$\mu(\text{ef}) = 2.828 (437.4 \times 10^{-6}) \times (295) = 1.02 \text{ M.B.}$$

### VI.3.2.- Determinación de las propiedades magnéticas del complejo $\text{Cu}(\text{tryaac})$ .-

En la tabla VI.3.4 se muestran los resultados obtenidos para este complejo. Las medidas se realizaron a una temperatura de  $22\text{C}$ .

Tabla VI.3.4.- Datos experimentales del complejo Cu(tryaac).-

pesadas					
	sin campo	con campo		incremento de peso	
		0.8	1.1	0.8	1.1
Tubo vacio	6.92160	6.92104	6.92058	0.00056	0.00102
Tubo lleno	7.04268	7.04225	7.04185	-0.00043	-0.00083
W=	0.12108			w = 0.00013 0.8	w = 0.00019 1.1

Tabla VI.3.5.- Contribución diamagnética de los átomos del complejo Cu(tryaac) .-

átomos	n(i)	X(i)x10 <sup>+6</sup>	n(i).X(i)x10 <sup>+6</sup>
C	21	-6.00	-126.00
H	20	-2.93	-58.6
O	2	-4.61	-9.22
N	2	-5.57	-11.14
Cu	1	-12.80	-12.80

$$\sum n(i).X(i) = -217.76 \times 10^{-6}$$

La susceptibilidad magnética gramo para cada valor del campo se obtuvo al sustituir los valores experimentales en la Ec.I:

$$X_g(0.8) = 1.04 \times 10^{-6}$$

$$X_g(1.1) = 0.87 \times 10^{-6}$$

y el valor medio:

$$X_g(\text{medio}) = 0.955 \times 10^{-6}$$

Teniendo en cuenta el análisis elemental y la determinación del cobre por absorción atómica, el peso molecular será de 395.94. Puesto que conocemos el peso molecular y la susceptibilidad gramo, podemos aplicar la Ec.II.

$$X_m = (0.955 \times 10^{-6}) \times 395.94 = 378.13 \times 10^{-6}$$

Mediante la Ec.III se calcula la corrección diamagnética,  $X_d$ . Los datos y el cálculo de  $n(i) \cdot X(i)$  se muestran en la Tabla VI.3.6. El cálculo de la corrección de constitución se da en la Tabla VI.3.7. Con estos obtenemos que:

$$X_d = (-217.76 + 5.32) \times 10^{-6} = 212.44 \times 10^{-6}$$

y la susceptibilidad iónica será:

$$X = X_m - X_d = 378.13 \times 10^{-6} - (-212.44 \times 10^{-6}) = 590.57 \times 10^{-6} \text{ cgs/átomogrammo.}$$

y el momento magnético efectivo por cada ion Cu(II) será:

$$\mu(\text{ef}) = 2.828 \left( (590.57 \times 10^{-6}) \times 296 \right) = 1.18 \text{ M.B.}$$

Los valores de los momentos magnéticos efectivos de ambos complejos, mucho más bajos que los esperados debido solo al spin, serán discutidos en la siguiente sección, conjuntamente con los espectros electrónicos.

#### VI.4.- ESPECTROS ELECTRONICOS.-

La mayoría de los complejos de Cu(II) con bases de Schiff tridentadas como ligandos presentan momentos magnéticos apreciablemente más bajos que los valores normalmente observados en complejos de Cu(II) magnéticamente diluidos. Este hecho experimental se ha interpretado en términos de modelos polinucleares (usualmente binucleares) comprobados, posteriormente, por análisis de R-X.

La estructura del (N-o-hidroxifenilén-3-penteno-2-onato)Cu (Fig.VI.4.1) es un prototipo de complejos de este tipo con un momento magnético efectivo, a temperatura ambiente, de 1.34 M.B. y en la que pares de iones Cu(II) se unen mediante oxígenos puentes enlazados a los anillos aromáticos. Esta estructura fue postulada en base a su comportamiento magnético y confirmado, posteriormente, mediante un análisis de R-X. (11)(12)(13)(14)(15)(16).

Comportamiento magnético análogo presentan también los correspondientes complejos de Cu(II) en los que los anillos aromáticos (Fig.VI.4.1) han sido sustituidos por  $o\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$  ( $\mu(\text{ef}) = 0.87$  M.B.),  $\text{N=C(O)Ph}$  ( $\mu(\text{ef}) = 1.08$ ) y  $\text{N=C(O)-o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  ( $\mu(\text{ef}) = 1.20$  M.B.) (2).

En estos complejos, el dímero, como un todo, es

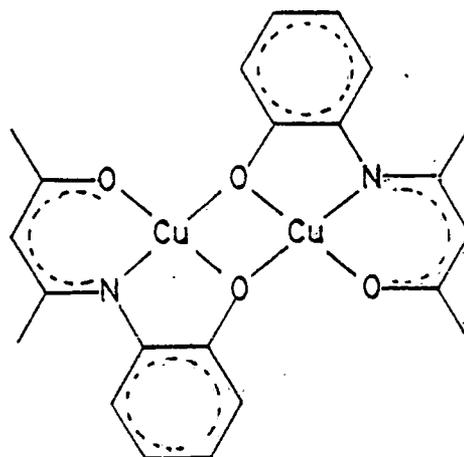


Fig.VI.4.1.-

esencialmente planar, pero los dos iones Cu (II) no son equivalentes. Uno es estrictamente tetracoordinado, pero el otro es pentacoordinado, alcanzándose la quinta posición de coordinación mediante interacciones con el oxígeno fenólico de una molécula adyacente (2).

Los complejos Cu(tryaap) y Cu(tryaac) tienen una relación metal/ligando de 1/1 y no poseen moléculas de disolvente adicionales, como demuestran sus análisis elementales. Presentan valores del momento magnético inferiores a 1.73 M.B., que es el que correspondería a la contribución de spin de un solo electron desapareado. (Cu(tryaap):  $\mu$  (ef) = 1.02 M.B.; Cu(tryaac):  $\mu$  (ef) = 1.18 M.B.). Podríamos, pues, en principio, justificar el comportamiento magnético anómalo en función de una estructura dimérica del tipo de la descrita por la Fig.VI.4.2. En esta estructura, las distancias Cu-Cu, en el puente Cu-O-Cu, serían lo suficientemente cortas como para dar

lugar a interacciones significativas metal-metal, pero sin que pueda hablarse de un verdadero enlace Cu-Cu.

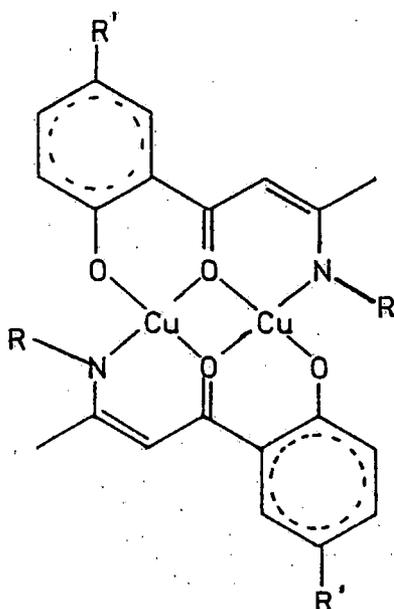


Fig.VI.4.2.- Complejos Cu(tryaap) ( $R'=H$ ) y Cu(tryaac) ( $R'=CH_3$ ).

Los complejos Cu(tryaap) y Cu(tryaac) son verdes y presentan, en estado sólido, una banda intensa a 380nm, un hombro a 420-520nm y una banda a aproximadamente 630nm con un hombro a 750-800nm. En disolución en DMSO siguen manteniéndose, para ambos complejos, las bandas a 380 y 630nm, pero desaparecen los hombros a 480-520nm y 750-800nm.

El espectro en disolución es consistente con una estructura octaédrica distorsionada (distorsión de Jahn-Teller) a lo largo del eje z, por coordinación de dos moléculas de disolvente. Estos complejos, generalmente, verdes o azules, presentan una única banda de campo ligando próxima a 630nm, y en el límite de la distorsión, que no es alcanzada generalmente, serían tetracoordinados y cuadrados planos (17). En este sentido, Jursík y Hájek (18) asignan una banda próxima

a los 660nm en los espectros de los complejos de la Fig.VI.4.3 en los cuales  $R = (\text{CH}_2)_n - \text{COCH}_3$  y  $X = \text{H}_2\text{O}$  ( $n=1,2$ ), al entorno cuadrado plano del Cu(II) en el cromóforo  $\text{Cu}-\text{NO}_3$ , análogo al que se presenta en nuestros casos. Estos mismos autores obtienen también los correspondientes complejos binucleares (Fig.VI.4.4) de los que, sin embargo, no suministran datos espectroscópicos.

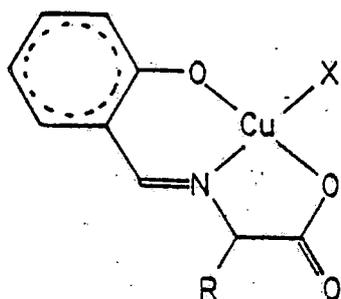


Fig.VI.4.3.-

En los espectros en estado sólido, los hombros a aproximadamente 480-520nm y 750-800nm parecen indicar una pequeña deformación del entorno cuadrado plano del Cu(II) en disolución, hacia una estructura más distorsionada, seudotetraédrica, con ángulo de distorsión entre los planos de coordinación análogos al encontrado por Kato y col. (19) para el  $\text{Cu}(\text{Sal}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ( $\lambda_{\text{max}} = 450\text{nm}, 630\text{nm}, 790\text{nm}, \theta = 36^\circ$ ).

La banda a 380nm, presente en los espectros de ambos complejos, tanto en estado sólido como en disolución en DMSC,

debe ser, por su fuerte intensidad, una banda de transferencia de carga, si bien no se puede descartar la posibilidad de una transición interna del ligando,  $\pi \longrightarrow \pi^*$

La posibilidad de que el ion metálico presente en estado sólido un número de coordinación excediendo a cuatro, alcanzando la quinta posición de coordinación al menos en uno de los dos Cu(II) mediante interacciones con el oxígeno fenólico de otra molécula adyacente, no queda reflejado en los espectros electrónicos, ya que los complejos de Cu(II) con estereoquímica de pirámide cuadrada o bipyramide trigonal presentan bandas de campo ligando entre 850-900nm y 900-1050nm, respectivamente (9). La ausencia de las mismas no apoya, en principio, esta posibilidad estructural entorno al Cu(II), que se da en el N-o-hidroxi y derivados antes citados (Fig.VI.4. ).

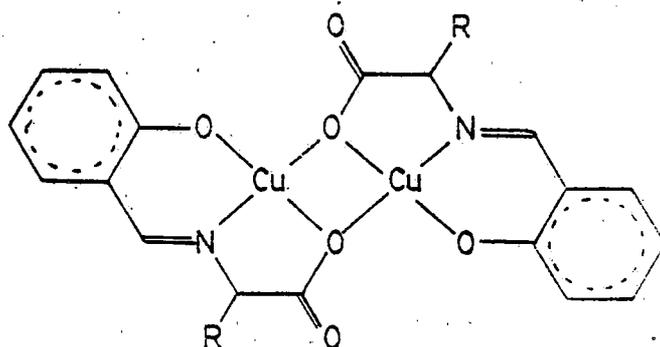


Fig.VI.4.4.-

Si podría justificarse, en cambio, el aumento del índice

de coordinación a seis (banda a 630nm) en términos de una oligomerización a través de oxígenos puentes con al menos uno de los iones Cu(II), originando un entorno octaédrico con una gran distorsión tetraedral del tipo de la descrita por la Fig.VI.4.5.

De todas formas, la gran insolubilidad de los complejos Cu(tryaap) y Cu(tryaac) sugiere la existencia de algún tipo de asociación intermolecular fuerte.

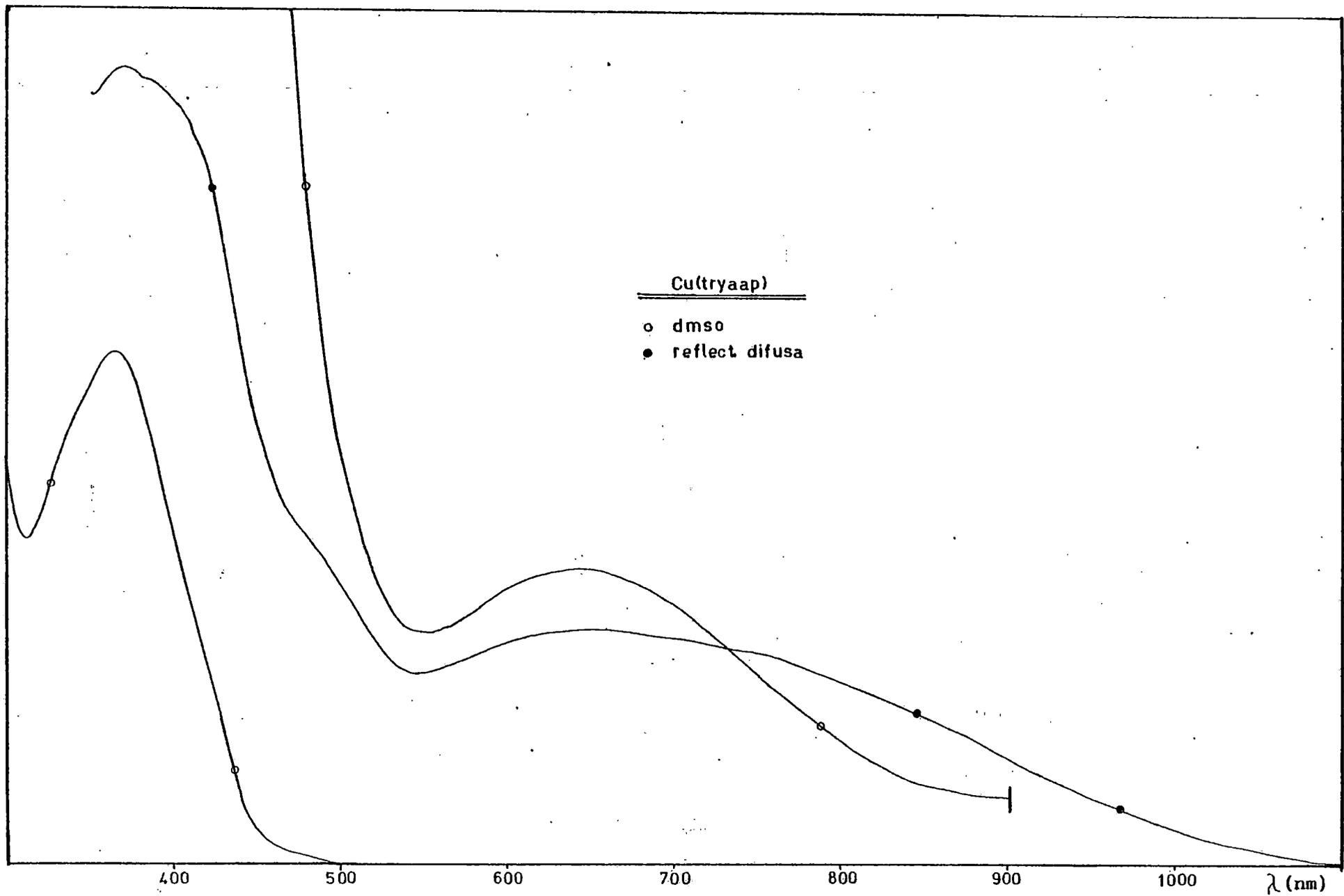


Fig.VI.4.5.- Espectro electrónico del complejo Cu(tryaap) en DMSO y en estado sólido.

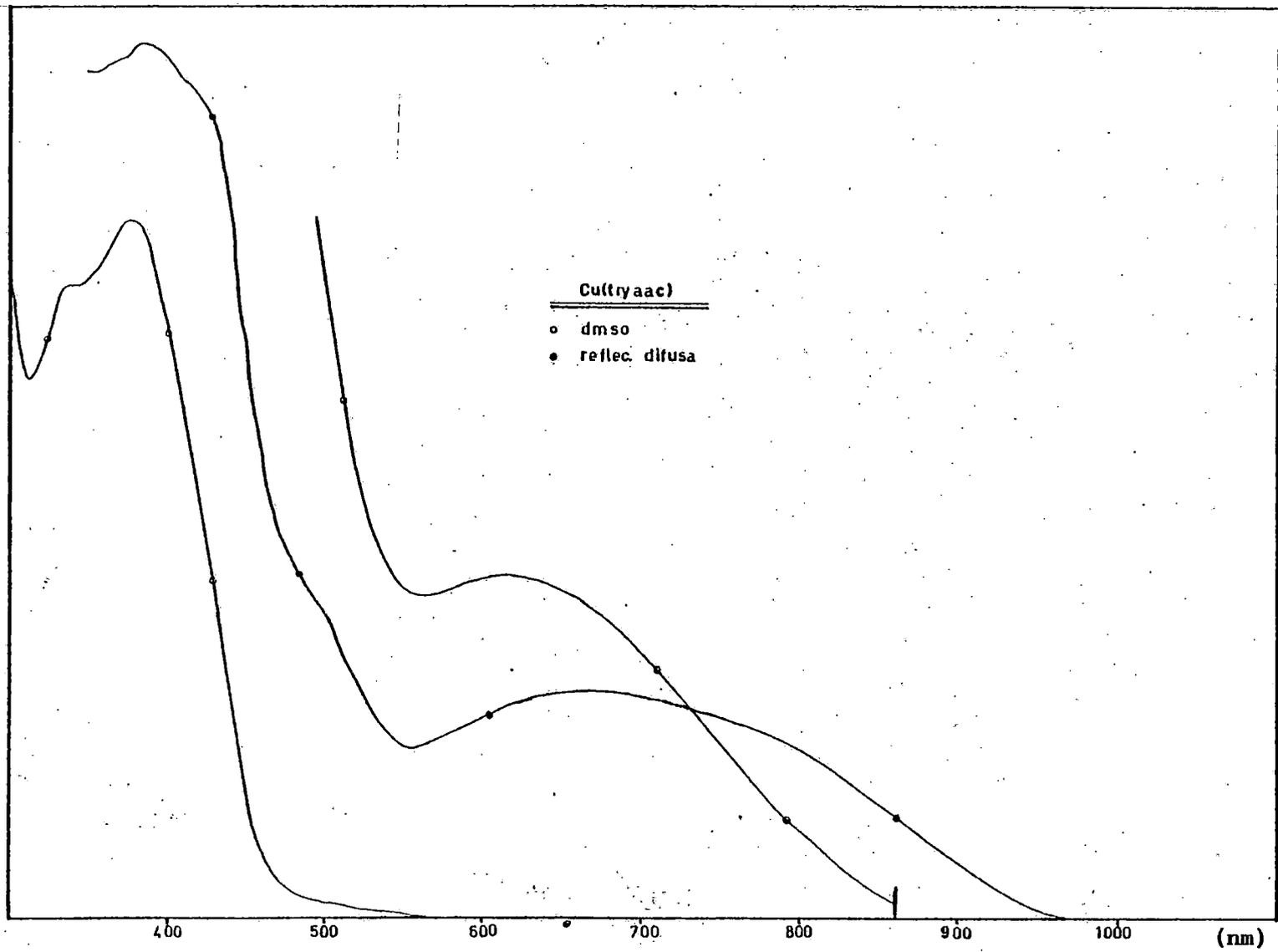


Fig.VI.4.6.- Espectro electrónico del complejo Cu(tryaac) en DMSO y en estado sólido.

VI.5.- BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO VI.-

- (1) Pedro Gili, Comunicación personal.
- (2) Holm, R.H.; Everett, G.W.; Chakraworthy, A.; Progress in Inorganic Chemistry. Vol. 7, Interscience Publishers, N.Y., 1966, pag. 158.
- (3) Huheey, pg. 460
- (4) Taguchi, Sagara, Bull. Chem.Soc.Japan, 43(8), 2470(1970).
- (5) Sagara, F; Kobayashi, H.; Bull.Chem.Soc.Japan, 45, 794 (1972).
- (6) Patel, Patel,
- (7) Conley, R.T.; "Espectroscopia Infrarroja", Ed.Alhambra, Col. Vertrix, 42. Madrid (1979), pg.115-116.
- (8) Nakanishi, K.; "Infrared Absortion Spectroscopy". Holden Day, San Francisco(1962), pg.33.
- (9) Kovacic, J.E.; Spectrochim. Acta 23A, 183(1967).
- (10) Percy, G.C.; Thornton, D.A.; J.Inorg.Nucl.Chem. 34, 3357(1972); 35, 2719(1973).
- (11) Gruber, S.J.; Harris, C.M.; Sinn, E.J.; J.Inorg.Nucl.Chem., 30, 1805 (1968).
- (12) Gruber, S.J.; Harris, C.M.; Lenzer, S.L.; Lockyer, T.N.; Sinn, E.J.; Austr.J.Chem., 20, 2403 (1967).
- (13) Barclays, G.A.; Harris, C.M.; Hoskins, B.F.; Kokot, E.; Proc.Chem.Soc., 264 (1961).

- (14) Barclays, G.A.; Hoskins, B.F.; J.Chem.Soc., 1979 (1965).
- (15) Schafer, H.L.; Morrow, J.C.; Smith, H.M.; J.Chem.Phys.,  
42, 504 (1965).
- (16) Sager, R.S.; Williams, R.J.; Watson, W.H.; Inorg.Chem.,  
6, 951 (1967).
- (17) Lever, A.B.P.; "Inorganic Electronic Spectroscopy", Edit.  
Elsevier, Amsterdam (1968). pg.355.
- (18) Jursik, F.; Hájek, B.; Coll.Csch., Chem.Comm., 38, 1917  
(1972).
- (19) Kato, M.; Imai, K.; Muto, Y.; Tokii, T.; Jonassen, H.B.;  
J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 109 (1973).

## CONCLUSIONES

1) Hemos sintetizado las bases de Schiff  $N,N'$ -3,4-toluenbis(salicilaldiimina) (Sal-3,4-t) y  $N,N'$ -3,4-clorofenilénbis(salicilaldiimina) (Sal-3,4-Cl) mediante la condensación de salicilaldehído con 3,4-toluendiamina y 3,4-clorofeniléndiamina, respectivamente.

Ambas bases se han estudiado por espectroscopia Ir, electrónica y RMN de  $^1H$  y por espectrometría de masas, encontrándose que presentan fuerte asociación intramolecular por puentes de hidrógeno entre los protones fenólicos y los nitrógenos imínicos. Se ha determinado el sistema cristalino y la celdilla unidad de ambas, a partir de los difractogramas en polvo.

2) Hemos obtenido los complejos de los ligandos anteriores con Cu(II) y Ni(II) : Cu(sal-3,4-t), Ni(sal-3,4-t), Cu(sal-3,4-Cl) y Ni(sal-3,4-Cl). El análisis elemental indica que son complejos anhidros con una relación metal/ligando = 1/1. Se ha realizado un estudio estructural de los mismos mediante las técnicas de espectroscopia Ir, electrónica y RMN y por

espectrometría de masas. También hemos determinado sus propiedades magnéticas a temperatura ambiente. Los datos magnéticos y espectroscópicos indican que el entorno del Ni(II) en ambos complejos, rojos y diamagnéticos, es cuadrado plano. Para los complejos de Cu(II), pardos, los mismos datos sugieren también un entorno básicamente cuadrado plano. Los espectros de masas indican estructuras monómeras, a diferencia de las especies dimeras a que dan lugar las análogas bases de Schiff derivadas de m-fenilendiaminas.

Para los complejos de Cu(sal-3,4-t) y Cu(sal-3,4-Cl) se determina, además, el sistema cristalino y la dimensiones de la celda unidad a partir de sus difractogramas en polvo.

3) Hemos obtenido la base de Schiff dinucleante derivada de 4-metil-2-acetoacetilfenol y etilendiamina, Se ha estudiado por espectroscopía IR, electrónica y RMN, además de por espectrometría de masas. Los datos espectrales nos llevan a describir la molécula, en disolución, en la forma cetoamina. Esta base de Schiff posee dos huecos diferentes para la coordinación, uno interno  $N_2O_2$  y otro externo  $O_2O_2$ .

4) Hemos obtenido los complejos Cu(aacen), Cu-Cu(aacen), Ni(aacen) y Ni-Ni(aacen). Los análisis elementales son concordantes con los esperados para complejos con una relación

metal/ligando de 1/1 ó 2/1, según los casos. Se ha realizado un estudio estructural de estos cuatro complejos por espectroscopia Ir, electrónica y RMN y espectrometría de masas. Sus momentos magnéticos también han sido determinados.

El complejo Cu(aacen) es de color marrón con un  $\mu(\text{ef}) = 1.89$  M.B. Las diferentes técnicas empleadas están en consonancia con una estructura en la que el ion Cu(II) se encuentra alojado en el hueco  $\text{N}_2\text{O}_2$  y con un entorno básicamente cuadrado plano.

El complejo Cu-Cu(aacen) es de color verde y posee un  $\mu(\text{ef}) = 1.17$  M.B., por cada ion Cu(II). Ambos huecos del ligando están ocupados por átomos de Cu(II).

El complejo Ni(aacen) es verde y diamagnético. El estudio espectroscópico realizado es coincidente con un entorno básicamente cuadrado plano para el ion Ni(II), alojado en el hueco  $\text{N}_2\text{O}_2$ .

El complejo Ni-Ni(aacen) es de color verde. El estudio desarrollado es consistente con un ion Ni(II) diamagnético y alojado en el hueco  $\text{N}_2\text{O}_2$  y otro paramagnético ( $\mu(\text{ef}) = 3.46$  M.B.) alojado en el hueco  $\text{O}_2\text{O}_2$ .

5) Hemos determinado por difracción de R-X la estructura cristalina del complejo Ni(aacen), primera estructura inorgánica resuelta en nuestra Universidad. El metal se aloja en el hueco interno  $\text{N}_2\text{O}_2$ , con un entorno básicamente cuadrado plano.

6) Hemos preparado los ligandos tridentados Tryaap y Tryaac por condensación de triptamina con o-acetoacetilfenol o 4-metil-2-acetoacetilfenol, respectivamente. Ambos ligandos se han estudiado por espectroscopia IR, electrónica y de RMN, además de por espectrometría de masas. El estudio estructural indica que el tautómero predominante en disolución es la forma cetoamina.

7) Hemos obtenido los complejos de color verde Cu(tryaap) y Cu(tryaac), que han sido estudiados por espectroscopia IR y electrónica. Se han determinado sus momentos magnéticos a temperatura ambiente, encontrándose valores anómalos para los mismos ( $\mu(\text{ef}) = 1.02 \text{ M.B.}$ ;  $\mu(\text{ef}) = 1.18 \text{ M.B.}$ , respectivamente). Ambos complejos presentan probablemente una estructura dímica con fuertes interacciones intermoleculares.

A P E N D I C E S

## **Apendice I.- APARATOS UTILIZADOS.-**

### **1) Análisis elemental.-**

Una parte importante de ellos se realizaron en un analizador automático Carlo Erba, mod.I-102, propiedad de CEPISA. El resto fueron realizados en el C.S.I.C. (Madrid).

### **2) Espectros IR.-**

Los correspondientes al ligando Sal-3,4-t y sus complejos se realizaron en un espectrofotómetro Beckman, mod. 20AX. Los correspondientes al ligando Sal-3,4-Cl y sus complejos en un aparato Perkin Elmer, mod. 461. Los restantes en un espectrofotómetro Perkin Elmer, mod.681. Todos los espectros Ir fueron realizados utilizando bromuro potásico, de calidad espectroscópica, como blanco y como agente dispersante.

### **3) Espectros electrónicos.-**

Los espectros electrónicos en disolución se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer, mod.550S. Los espectros de reflectancia difusa se realizaron en un aparato Beckman, mod. DU-2.

**4) Espectros de resonancia magnética de protón.-**

Todos fueron realizados en un espectrómetro Brucker de 200MHz, en cloroformo deuterado.

**5) Espectros de masas.-**

Se realizaron en un aparato VG-Micromas, mod. ZAB-1F, a 70eV y a 15eV. Los de ionización química se realizaron a 50eV y utilizando metano como agente ionizante.

**6) Medidas magnéticas.-**

Se realizaron en una balanza de Gouy de New Instrument, con balanza semimicro Stanton, mod.SM-12. El diámetro de los polos del electroimán es de 0.5 pulgadas. La corriente empleada en los arrollamientos fue de 0.8 y 1.1 amperios, que fue medida con un amperímetro Electrical Instruments Ltda., mod.UR-3.

**7) Difractogramas de R-X en polvo.-**

Se realizaron en un aparato Philips, mod. PW1720, con lámpara de cobalto, y a una velocidad de un grado(2 $\theta$ ) por minuto.

8) Estructura cristalina.-

Para la determinación de la estructura cristalina se utilizó un difractómetro de cuatro círculos SIEMENS AED 4 con radiación de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ).

Tabla A.II.1.- Factores de estructuras observados y calculados

para el complejo: Ni(aacen) (C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ni).

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	70.5	64.8	2	12	0	46.8	46.6	3	9	1	36.9	39.0
4	0	0	3.1	0.6	1	13	0	21.5	24.4	0	10	1	9.9	8.4
1	1	0	30.6	30.5	2	13	0	42.7	46.6	1	10	1	8.0	3.2
2	1	0	38.5	36.0	0	14	0	34.5	36.8	2	10	1	10.1	10.3
3	1	0	27.1	30.2	0	16	0	43.6	45.8	0	11	1	15.2	15.0
4	1	0	20.3	19.9	1	0	1	113.4	109.1	1	11	1	3.5	0.8
5	1	0	15.6	20.6	3	0	1	40.4	38.3	2	11	1	13.1	14.2
0	2	0	149.5	198.7	5	0	1	3.9	1.0	0	12	1	1.3	0.5
1	2	0	27.0	22.9	0	1	1	97.9	110.2	1	12	1	36.5	36.8
2	2	0	150.6	150.4	1	1	1	43.3	38.2	2	12	1	32.8	32.3
3	2	0	19.6	20.2	2	1	1	6.7	6.8	0	13	1	8.1	7.0
4	2	0	7.2	5.0	3	1	1	49.6	40.7	1	13	1	25.7	27.6
5	2	0	4.6	8.6	4	1	1	30.0	28.8	2	13	1	23.1	26.6
1	3	0	153.7	164.8	5	1	1	19.8	24.0	0	14	1	14.5	16.1
2	3	0	102.4	95.8	0	2	1	19.4	18.9	0	15	1	35.9	38.5
3	3	0	4.1	2.8	1	2	1	160.0	170.4	0	16	1	11.3	12.3
4	3	0	7.6	9.7	2	2	1	1.8	4.2	1	0	-1	142.6	137.3
5	3	0	44.8	48.4	3	2	1	52.0	51.3	3	0	-1	11.9	14.0
0	4	0	40.6	42.2	4	2	1	8.0	4.4	5	0	-1	1.6	2.3
1	4	0	89.8	88.6	5	2	1	8.3	10.7	1	1	-1	33.2	31.5
2	4	0	137.0	133.8	0	3	1	35.8	36.5	2	1	-1	101.2	93.8
3	4	0	12.2	13.3	1	3	1	168.5	181.1	3	1	-1	14.4	14.1
4	4	0	20.9	26.7	2	3	1	62.9	54.7	4	1	-1	23.4	28.3
1	5	0	35.5	35.2	3	3	1	48.6	43.8	5	1	-1	5.9	4.2
2	5	0	68.9	65.6	4	3	1	11.1	10.6	1	2	-1	57.4	57.6
3	5	0	99.0	103.7	0	4	1	45.6	45.3	2	2	-1	199.4	206.4
4	5	0	18.1	19.1	1	4	1	71.0	72.3	3	2	-1	75.2	72.9
0	6	0	3.8	3.3	2	4	1	3.0	2.6	4	2	-1	23.1	24.1
1	6	0	61.0	61.9	3	4	1	16.8	23.2	5	2	-1	14.6	21.1
2	6	0	66.2	65.8	4	4	1	27.8	32.3	1	3	-1	125.0	131.1
3	6	0	40.2	36.9	0	5	1	55.1	53.9	2	3	-1	164.2	171.6
4	6	0	79.1	80.9	1	5	1	30.6	25.7	3	3	-1	43.8	44.1
1	7	0	32.5	34.9	2	5	1	38.8	38.4	4	3	-1	9.8	9.2
2	7	0	42.2	46.3	3	5	1	38.3	34.6	5	3	-1	17.4	18.2
3	7	0	52.2	51.9	4	5	1	7.1	9.2	1	4	-1	201.9	227.5
0	8	0	33.1	26.3	0	6	1	13.9	11.1	2	4	-1	59.6	53.1
1	8	0	14.9	14.6	1	6	1	52.7	54.9	3	4	-1	35.8	31.2
2	8	0	35.2	39.2	2	6	1	27.0	27.6	4	4	-1	19.4	17.2
3	8	0	32.8	30.9	3	6	1	49.7	46.7	1	5	-1	107.6	108.9
1	9	0	12.9	14.9	4	6	1	12.5	13.5	2	5	-1	22.0	18.7
2	9	0	23.4	24.5	0	7	1	16.9	18.1	3	5	-1	29.2	33.5
3	9	0	62.4	64.9	1	7	1	2.2	4.0	4	5	-1	104.0	109.0
0	10	0	18.7	20.4	2	7	1	46.2	45.0	1	6	-1	20.2	15.0
1	10	0	4.9	9.6	3	7	1	5.0	1.2	2	6	-1	22.4	22.5
2	10	0	9.7	7.8	0	8	1	20.9	22.5	3	6	-1	33.7	34.0
3	10	0	3.3	0.5	1	8	1	27.6	25.9	4	6	-1	40.3	41.1
1	11	0	11.4	14.3	2	8	1	38.5	38.8	1	7	-1	18.3	25.6
2	11	0	22.8	26.0	0	9	1	16.9	15.3	2	7	-1	65.4	66.8
0	12	0	22.6	26.0	1	9	1	10.4	12.6	3	7	-1	10.6	9.8
1	12	0	1.9	2.3	2	9	1	36.4	41.8	1	8	-1	25.5	26.7

Tabla A.II.1.- (continuación)

H	K	L	FC	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	8	-1	50.2	50.6	0	8	2	2.4	1.1	1	7	-2	39.4	40.6
3	8	-1	45.2	42.5	1	8	2	26.5	29.6	2	7	-2	53.6	56.9
1	9	-1	29.7	30.4	2	8	2	30.1	35.3	3	7	-2	85.6	89.0
2	9	-1	54.8	59.0	0	9	2	16.9	21.5	1	8	-2	14.1	14.9
3	9	-1	3.3	3.4	1	9	2	13.6	13.6	2	8	-2	31.4	29.4
1	10	-1	18.9	21.2	2	9	2	18.7	20.7	3	8	-2	14.3	18.3
2	10	-1	3.1	1.7	0	10	2	19.4	22.2	1	9	-2	25.9	20.5
3	10	-1	17.7	18.5	1	10	2	11.7	11.7	2	9	-2	30.6	31.5
1	11	-1	6.6	3.5	2	10	2	41.6	40.4	3	9	-2	48.4	45.7
2	11	-1	33.3	32.6	0	11	2	11.9	8.2	1	10	-2	4.9	8.0
1	12	-1	18.4	16.9	1	11	2	28.9	31.1	2	10	-2	16.6	19.2
2	12	-1	36.8	41.1	2	11	2	2.2	2.9	3	10	-2	16.5	17.7
1	13	-1	3.6	1.0	0	12	2	18.5	16.5	1	11	-2	8.0	4.5
2	13	-1	31.1	27.8	1	12	2	13.9	11.6	2	11	-2	10.2	16.1
0	0	2	19.7	18.2	2	12	2	3.3	0.9	3	11	-2	32.1	32.3
2	0	2	73.8	72.1	0	13	2	3.1	2.5	1	12	-2	23.2	26.1
4	0	2	4.4	6.3	1	13	2	37.2	37.6	2	12	-2	16.4	15.8
0	1	2	97.4	97.7	2	13	2	5.2	1.5	1	13	-2	19.1	21.2
1	1	2	45.4	41.6	0	14	2	16.5	21.0	2	13	-2	17.2	21.1
2	1	2	37.4	34.9	0	15	2	18.7	19.3	1	0	3	15.6	14.2
3	1	2	78.5	73.6	0	16	2	7.5	8.6	3	0	3	57.8	57.0
4	1	2	13.8	11.9	2	0	-2	21.0	18.4	0	1	3	9.9	8.1
0	2	2	97.3	101.4	4	0	-2	10.4	17.9	1	1	3	1.7	2.8
1	2	2	30.7	28.0	1	1	-2	124.7	118.5	2	1	3	18.6	18.6
2	2	2	63.0	59.5	2	1	-2	69.0	61.0	3	1	3	51.2	43.7
3	2	2	8.9	4.1	3	1	-2	42.2	38.5	4	1	3	37.0	37.7
4	2	2	26.8	29.3	4	1	-2	14.4	12.8	0	2	3	3.4	2.2
0	3	2	25.0	22.8	5	1	-2	12.1	16.9	1	2	3	10.8	9.8
1	3	2	18.4	18.2	1	2	-2	37.2	35.2	2	2	3	65.3	59.1
2	3	2	12.8	10.7	2	2	-2	109.8	105.9	3	2	3	54.6	54.3
3	3	2	37.6	34.9	3	2	-2	42.1	40.3	4	2	3	47.8	41.1
4	3	2	31.5	31.8	4	2	-2	6.7	2.8	0	3	3	30.7	30.5
0	4	2	37.6	35.7	5	2	-2	3.7	1.6	1	3	3	24.8	21.2
1	4	2	44.7	41.8	1	3	-2	44.0	43.1	2	3	3	61.9	62.9
2	4	2	10.8	6.3	2	3	-2	102.1	96.7	3	3	3	13.7	12.8
3	4	2	31.7	26.5	3	3	-2	41.9	48.7	4	3	3	38.7	34.7
4	4	2	75.1	75.9	4	3	-2	28.0	28.8	0	4	3	60.5	53.8
0	5	2	43.6	45.0	5	3	-2	1.4	3.1	1	4	3	17.5	20.0
1	5	2	12.3	9.1	1	4	-2	10.1	10.9	2	4	3	19.6	18.8
2	5	2	23.9	22.4	2	4	-2	17.8	15.7	3	4	3	56.3	51.8
3	5	2	33.6	29.7	3	4	-2	64.5	59.3	4	4	3	9.6	9.8
4	5	2	5.8	8.4	4	4	-2	73.6	72.4	0	5	3	33.3	33.6
0	6	2	12.3	9.7	1	5	-2	59.8	63.5	1	5	3	13.0	10.6
1	6	2	11.0	9.3	2	5	-2	14.6	14.4	2	5	3	71.4	69.2
2	6	2	30.9	29.8	3	5	-2	27.7	31.5	3	5	3	10.6	10.1
3	6	2	26.1	27.8	4	5	-2	66.7	64.6	4	5	3	8.4	9.8
0	7	2	55.6	53.0	1	6	-2	47.7	49.1	0	6	3	34.6	35.5
1	7	2	9.5	9.6	2	6	-2	15.1	19.0	1	6	3	52.3	48.3
2	7	2	4.6	4.3	3	6	-2	37.1	34.9	2	6	3	46.5	45.7
3	7	2	5.4	4.8	4	6	-2	51.3	56.6	3	6	3	17.6	18.2

Tabla A.II.1.- (continuación)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	7	3	62.1	59.9	4	5	-3	6.8	3.2	3	5	4	39.3	37.8
1	7	3	17.8	15.4	1	6	-3	50.7	44.8	0	6	4	19.8	22.7
2	7	3	16.1	15.7	2	6	-3	32.6	30.4	1	6	4	76.8	73.3
3	7	3	8.7	8.2	3	6	-3	89.2	87.2	2	6	4	33.3	32.2
0	8	3	3.3	4.9	4	6	-3	39.9	39.8	3	6	4	20.2	16.7
1	8	3	3.1	2.2	1	7	-3	36.6	36.1	0	7	4	15.2	15.5
2	8	3	2.2	0.6	2	7	-3	4.9	1.4	1	7	4	92.7	94.3
0	9	3	49.5	49.4	3	7	-3	0.6	0.9*	2	7	4	29.6	31.8
1	9	3	52.7	54.3	1	8	-3	6.3	5.3	0	8	4	53.5	51.3
2	9	3	22.4	23.6	2	8	-3	22.3	20.4	1	8	4	10.7	10.3
0	10	3	2.9	1.2	3	8	-3	25.6	24.3	2	8	4	6.4	5.3
1	10	3	14.3	10.5	1	9	-3	22.5	21.1	0	9	4	26.4	23.4
2	10	3	5.9	3.9	2	9	-3	40.8	41.1	1	9	4	57.0	53.2
0	11	3	34.5	36.6	3	9	-3	5.4	4.6	2	9	4	4.9	4.7
1	11	3	15.9	15.5	1	10	-3	39.5	41.4	0	10	4	23.7	21.4
2	11	3	27.1	24.0	2	10	-3	11.2	8.0	1	10	4	20.3	19.4
0	12	3	10.0	9.9	3	10	-3	1.2	4.4*	2	10	4	6.6	2.2
1	12	3	10.8	11.1	1	11	-3	7.4	4.4	0	11	4	7.2	8.7
2	12	3	3.3	4.8	2	11	-3	37.0	41.0	1	11	4	32.7	30.4
0	13	3	19.0	18.3	3	11	-3	13.8	16.2	2	11	4	6.8	8.4
1	13	3	13.8	13.0	1	12	-3	22.6	20.8	0	12	4	27.5	28.0
2	13	3	13.9	12.2	2	12	-3	9.3	7.4	1	12	4	17.6	20.8
0	14	3	13.1	14.3	1	13	-3	3.7	0.5	2	12	4	6.1	5.2
0	15	3	8.1	5.8	2	13	-3	13.3	9.8	0	13	4	13.4	15.6
0	16	3	1.6	3.4	0	0	4	2.2	4.9	1	13	4	15.2	16.6
1	0	-3	19.8	16.7	2	0	4	1.7	1.8	0	14	4	10.0	13.3
3	0	-3	2.1	5.9	4	0	4	48.3	44.4	0	15	4	1.8	4.2
5	0	-3	44.8	48.1	0	1	4	34.6	31.1	0	16	4	3.2	2.9
1	1	-3	9.5	9.8	1	1	4	67.5	59.7	2	0	-4	64.0	58.4
2	1	-3	20.9	21.9	2	1	4	20.7	20.1	4	0	-4	122.9	116.7
3	1	-3	3.3	0.9	3	1	4	119.2	108.7	1	1	-4	11.8	9.3
4	1	-3	13.0	10.7	4	1	4	3.6	3.3	2	1	-4	22.0	19.5
5	1	-3	28.4	23.1	0	2	4	23.1	20.6	3	1	-4	1.7	2.0
1	2	-3	9.0	8.0	1	2	4	23.7	20.1	4	1	-4	66.2	62.0
2	2	-3	68.3	63.7	2	2	4	7.7	7.4	5	1	-4	7.2	8.2
3	2	-3	74.1	71.5	3	2	4	68.5	59.6	1	2	-4	15.4	12.9
4	2	-3	1.3	2.5	4	2	4	51.7	50.4	2	2	-4	9.7	12.6
5	2	-3	23.4	29.2	0	3	4	4.0	5.7	3	2	-4	57.7	53.7
1	3	-3	8.2	8.5	1	3	4	28.0	28.1	4	2	-4	95.0	91.0
2	3	-3	68.9	63.1	2	3	4	27.0	28.2	5	2	-4	45.0	46.9
3	3	-3	32.9	34.9	3	3	4	124.8	117.9	1	3	-4	38.7	37.6
4	3	-3	7.9	4.1	4	3	4	21.7	24.6	2	3	-4	16.4	16.0
5	3	-3	3.2	9.9	0	4	4	46.6	46.7	3	3	-4	2.9	2.5
1	4	-3	29.8	25.5	1	4	4	11.3	8.0	4	3	-4	43.0	35.9
2	4	-3	31.3	32.6	2	4	4	9.4	8.9	5	3	-4	38.7	39.1
3	4	-3	37.3	40.0	3	4	4	42.4	36.6	1	4	-4	2.0	0.8
4	4	-3	36.1	33.5	4	4	4	54.4	50.6	2	4	-4	64.3	64.5
1	5	-3	23.0	22.8	0	5	4	19.3	19.5	3	4	-4	43.5	41.8
2	5	-3	30.3	29.4	1	5	4	88.6	90.0	4	4	-4	9.6	6.1
3	5	-3	15.6	13.2	2	5	4	20.7	19.5	1	5	-4	46.7	47.5

Tabla A.II.1.- (continuación)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	5	-4	52.4	51.6	0	6	5	5.0	5.1	3	5	-5	59.6	53.8
3	5	-4	14.8	14.7	1	6	5	84.9	79.3	4	5	-5	7.6	7.4
4	5	-4	8.8	11.0	2	6	5	31.7	27.9	1	6	-5	77.5	74.5
1	6	-4	66.4	62.8	3	6	5	10.5	13.5	2	6	-5	13.4	11.2
2	6	-4	76.7	75.6	0	7	5	26.2	24.6	3	6	-5	61.3	59.4
3	6	-4	20.2	20.3	1	7	5	8.8	2.9	1	7	-5	10.7	5.7
4	6	-4	30.7	30.7	2	7	5	60.8	59.0	2	7	-5	6.0	6.3
1	7	-4	71.1	72.6	0	8	5	23.0	23.0	3	7	-5	1.2	2.6*
2	7	-4	16.5	19.3	1	8	5	50.6	51.9	1	8	-5	99.8	99.7
3	7	-4	4.5	3.2	2	8	5	4.0	4.6	2	8	-5	1.8	0.5
1	8	-4	3.7	3.4	0	9	5	21.5	23.7	3	8	-5	21.7	22.5
2	8	-4	49.0	45.4	1	9	5	6.2	6.0	1	9	-5	25.4	26.5
3	8	-4	9.0	12.5	2	9	5	31.8	32.9	2	9	-5	9.3	10.9
1	9	-4	55.1	54.1	0	10	5	4.5	3.7	3	9	-5	5.2	5.4
2	9	-4	40.1	40.4	1	10	5	47.1	48.0	1	10	-5	52.1	54.5
3	9	-4	2.1	0.5	2	10	5	30.6	32.7	2	10	-5	22.0	19.5
1	10	-4	1.4	3.3*	0	11	5	37.7	41.5	3	10	-5	28.0	28.2
2	10	-4	19.9	23.3	1	11	5	11.3	13.1	1	11	-5	2.5	5.8
3	10	-4	3.0	2.7	2	11	5	20.4	21.9	2	11	-5	14.0	14.7
1	11	-4	24.3	18.9	0	12	5	10.0	11.5	3	11	-5	16.0	18.8
2	11	-4	16.5	20.3	1	12	5	19.0	20.5	1	12	-5	30.7	31.2
3	11	-4	5.1	6.8	2	12	5	7.5	4.5	2	12	-5	12.5	13.4
1	12	-4	13.1	15.2	0	13	5	19.6	19.9	1	13	-5	5.4	2.2
2	12	-4	22.7	24.6	1	13	5	4.4	1.3	1	16	-5	11.0	10.1
1	13	-4	14.9	14.0	0	14	5	14.0	14.4	0	0	6	47.8	53.0
2	13	-4	12.5	15.7	0	15	5	9.8	7.9	2	0	6	81.9	75.1
1	0	5	29.5	31.2	0	16	5	5.3	4.8	0	1	6	31.2	25.4
3	0	5	1.3	2.7*	1	0	-5	97.8	93.0	1	1	6	2.7	4.0
0	1	5	68.8	63.8	3	0	-5	65.9	63.2	2	1	6	11.6	10.7
1	1	5	3.3	4.7	5	0	-5	40.5	36.9	3	1	6	84.4	79.1
2	1	5	89.1	85.7	1	1	-5	1.8	2.4	0	2	6	71.5	70.7
3	1	5	4.1	2.1	2	1	-5	17.7	15.6	1	2	6	0.9	1.8*
4	1	5	77.9	75.0	3	1	-5	32.2	31.7	2	2	6	72.1	66.5
0	2	5	30.2	25.7	4	1	-5	78.0	72.1	3	2	6	15.4	13.2
1	2	5	66.9	61.8	5	1	-5	2.3	5.8	0	3	6	4.5	1.1
2	2	5	16.7	17.2	1	2	-5	68.0	62.0	1	3	6	5.1	4.9
3	2	5	14.8	13.2	2	2	-5	39.9	37.0	2	3	6	7.8	8.3
4	2	5	6.3	3.6	3	2	-5	78.9	76.3	3	3	6	43.0	41.3
0	3	5	34.8	32.1	4	2	-5	1.2	1.5*	0	4	6	81.5	80.8
1	3	5	17.6	16.8	5	2	-5	64.2	63.8	1	4	6	3.7	3.7
2	3	5	80.6	73.2	1	3	-5	9.3	9.3	2	4	6	60.2	58.5
3	3	5	19.4	18.7	2	3	-5	10.0	4.8	3	4	6	4.7	5.0
0	4	5	6.3	8.4	3	3	-5	85.1	76.4	0	5	6	9.0	7.7
1	4	5	70.6	67.5	4	3	-5	45.9	44.4	1	5	6	21.9	22.7
2	4	5	64.8	59.3	1	4	-5	75.5	72.5	2	5	6	31.0	32.0
3	4	5	31.7	28.9	2	4	-5	7.7	5.6	3	5	6	21.2	20.8
0	5	5	27.7	24.2	3	4	-5	114.0	106.2	0	6	6	95.7	95.8
1	5	5	64.4	61.5	4	4	-5	3.8	3.8	1	6	6	28.3	25.2
2	5	5	78.2	73.2	1	5	-5	34.2	32.1	2	6	6	28.4	23.5
3	5	5	3.6	1.7	2	5	-5	7.2	1.0	0	7	6	12.4	10.9

Tabla A.II.1.- (continuación)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	7	6	30.2	29.1	3	8	-6	4.5	1.3	2	11	7	6.9	7.8
2	7	6	6.7	6.6	1	9	-6	29.2	31.3	0	12	7	3.5	3.4
0	8	6	69.3	72.1	2	9	-6	4.7	3.4	1	12	7	18.8	20.9
1	8	6	3.6	2.5	3	9	-6	24.1	21.9	0	13	7	3.1	3.7
2	8	6	36.7	36.8	1	10	-6	29.3	30.9	0	14	7	3.6	5.1
0	9	6	16.0	12.4	2	10	-6	35.7	38.2	0	15	7	6.8	6.9
1	9	6	26.5	24.0	3	10	-6	19.3	15.0	1	0	-7	49.1	50.0
2	9	6	8.0	6.4	1	11	-6	7.8	4.7	3	0	-7	2.6	3.5
0	10	6	44.0	42.6	2	11	-6	5.8	3.4	1	1	-7	9.5	9.3
1	10	6	5.9	5.4	3	11	-6	36.8	38.0	2	1	-7	57.0	55.1
2	10	6	26.9	28.1	1	12	-6	14.0	12.3	3	1	-7	14.6	13.2
0	11	6	3.5	0.8	2	12	-6	22.4	23.1	4	1	-7	86.5	81.8
1	11	6	1.3	0.4*	1	15	-6	1.5	0.3*	1	2	-7	37.1	37.6
2	11	6	4.3	4.7	1	0	7	34.0	32.7	2	2	-7	12.9	12.5
0	12	6	24.6	24.0	3	0	7	51.4	52.1	3	2	-7	3.1	4.3
1	12	6	7.0	8.8	0	1	7	37.1	39.2	4	2	-7	14.6	12.2
2	12	6	10.8	11.1	1	1	7	56.8	52.2	1	3	-7	6.4	3.9
0	13	6	1.6	0.3	2	1	7	37.3	33.7	2	3	-7	75.5	72.6
0	14	6	15.5	15.7	3	1	7	12.3	10.1	3	3	-7	5.4	5.5
0	15	6	6.8	8.1	0	2	7	36.6	34.1	4	3	-7	54.5	54.2
2	0	-6	64.0	61.2	1	2	7	41.2	39.5	1	4	-7	38.4	39.7
4	0	-6	90.2	82.6	2	2	7	20.1	13.8	2	4	-7	10.8	11.3
1	1	-6	51.2	45.8	3	2	7	52.5	54.4	3	4	-7	13.5	13.8
2	1	-6	17.9	14.6	0	3	7	18.8	17.9	4	4	-7	3.4	6.9
3	1	-6	53.1	49.4	1	3	7	23.4	21.1	1	5	-7	4.4	3.7
4	1	-6	2.2	1.4	2	3	7	16.6	13.9	2	5	-7	51.4	50.0
1	2	-6	27.9	23.4	3	3	7	12.5	11.3	3	5	-7	3.4	2.6
2	2	-6	63.0	59.2	0	4	7	34.2	31.9	1	6	-7	39.4	41.8
3	2	-6	12.4	12.1	1	4	7	71.4	70.1	2	6	-7	2.1	1.0
4	2	-6	49.6	47.7	2	4	7	30.8	28.1	3	6	-7	21.3	22.9
1	3	-6	9.0	6.5	0	5	7	32.6	34.3	1	7	-7	11.2	8.4
2	3	-6	7.5	6.0	1	5	7	6.6	6.5	2	7	-7	21.5	19.2
3	3	-6	76.0	72.2	2	5	7	17.4	17.9	3	7	-7	1.4	1.9
4	3	-6	11.7	15.0	0	6	7	2.3	2.0	1	8	-7	24.0	23.7
1	4	-6	19.3	20.6	1	6	7	43.2	40.0	2	8	-7	11.3	8.9
2	4	-6	82.8	80.2	2	6	7	15.4	14.2	3	8	-7	19.6	20.1
3	4	-6	29.9	24.9	0	7	7	63.0	63.5	1	9	-7	6.6	5.6
4	4	-6	11.2	6.3	1	7	7	12.5	13.2	2	9	-7	38.2	40.8
1	5	-6	24.6	23.1	2	7	7	10.2	9.1	3	9	-7	4.9	3.8
2	5	-6	11.4	10.9	0	8	7	4.8	5.5	1	10	-7	24.9	24.5
3	5	-6	56.3	53.2	1	8	7	26.9	29.7	2	10	-7	12.0	17.0
4	5	-6	14.2	18.2	2	8	7	20.8	21.2	3	10	-7	8.3	9.2
1	6	-6	10.7	8.8	0	9	7	21.2	18.4	1	11	-7	1.4	0.2*
2	6	-6	56.5	54.9	1	9	7	1.4	1.1	2	11	-7	29.3	30.6
3	6	-6	0.9	2.5*	2	9	7	11.2	11.2	3	11	-7	3.9	3.1
1	7	-6	34.9	33.3	0	10	7	15.7	15.9	1	12	-7	19.6	20.3
2	7	-6	11.3	15.1	1	10	7	19.9	23.1	2	12	-7	18.8	23.4
3	7	-6	30.6	32.3	2	10	7	20.0	18.1	1	13	-7	3.9	3.7
1	8	-6	38.6	42.9	0	11	7	4.0	1.6	1	14	-7	5.3	8.7
2	8	-6	53.7	55.2	1	11	7	15.0	17.4	1	15	-7	2.9	3.7

Tabla A.II.1.- (continuación )

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	0	8	31.4	28.5	1	3	-8	64.3	60.0	0	6	9	5.7	5.8
2	0	8	40.6	40.0	2	3	-8	4.0	5.5	1	6	9	1.6	0.9
0	1	8	48.3	41.0	3	3	-8	36.8	37.0	2	6	9	29.2	28.7
1	1	8	46.3	43.8	1	4	-8	7.8	5.1	0	7	9	55.6	54.9
2	1	8	8.6	4.4	2	4	-8	6.2	7.9	1	7	9	9.6	10.3
3	1	8	12.5	10.0	3	4	-8	25.6	24.5	2	7	9	29.6	29.1
0	2	8	3.1	3.8	1	5	-8	65.7	64.2	0	8	9	11.7	11.7
1	2	8	33.0	28.7	2	5	-8	17.2	15.3	1	8	9	6.9	6.6
2	2	8	59.4	59.6	3	5	-8	31.9	31.7	2	8	9	15.3	15.4
3	2	8	14.3	13.9	1	6	-8	2.0	1.4	0	9	9	37.9	36.0
0	3	8	3.9	1.1	2	6	-8	11.4	10.7	1	9	9	10.9	10.3
1	3	8	9.5	11.4	3	6	-8	8.9	5.5	2	9	9	29.4	30.6
2	3	8	34.2	32.8	1	7	-8	42.9	44.7	0	10	9	2.1	2.8
0	4	8	12.5	14.9	2	7	-8	10.6	8.4	1	10	9	11.1	10.1
1	4	8	12.0	12.2	3	7	-8	29.8	27.6	2	10	9	20.7	25.1
2	4	8	13.5	14.3	1	8	-8	9.0	9.4	0	11	9	30.7	31.0
0	5	8	16.9	15.0	2	8	-8	3.9	4.5	0	12	9	1.2	1.7*
1	5	8	10.6	8.5	3	8	-8	0.9	0.5*	0	13	9	12.0	10.8
2	5	8	16.2	16.4	1	9	-8	31.1	33.9	0	14	9	8.0	10.5
0	6	8	16.8	17.6	2	9	-8	11.7	11.3	1	0	-9	28.8	24.6
1	6	8	36.7	35.1	3	9	-8	23.3	22.3	3	0	-9	58.7	55.4
2	6	8	29.5	29.8	1	10	-8	7.0	9.0	1	1	-9	59.3	51.1
0	7	8	10.0	11.7	2	10	-8	14.0	14.3	2	1	-9	33.6	32.7
1	7	8	16.8	17.6	3	10	-8	4.1	4.7	3	1	-9	3.8	6.1
2	7	8	8.7	9.6	1	11	-8	31.1	32.2	1	2	-9	24.1	21.5
0	8	8	33.0	32.2	2	11	-8	11.3	12.2	2	2	-9	42.2	40.9
1	8	8	0.6	2.7*	3	11	-8	1.0	3.0*	3	2	-9	43.6	44.0
2	8	8	17.5	16.7	1	12	-8	1.2	0.2*	1	3	-9	4.0	3.4
0	9	8	26.7	28.2	1	13	-8	5.7	3.6	2	3	-9	15.3	17.7
1	9	8	29.5	32.6	1	14	-8	7.6	7.7	3	3	-9	32.1	32.8
2	9	8	1.7	3.0	1	15	-8	0.7	2.7*	1	4	-9	16.2	13.7
0	10	8	22.9	23.2	1	0	9	3.9	6.2	2	4	-9	20.0	20.8
1	10	8	4.3	5.3	3	0	9	45.4	40.7	3	4	-9	17.8	17.9
2	10	8	16.4	14.8	0	1	9	17.1	10.6	1	5	-9	1.7	1.3
0	11	8	12.0	11.6	1	1	9	36.7	32.3	2	5	-9	18.0	17.4
1	11	8	15.9	16.4	2	1	9	45.3	46.7	3	5	-9	8.8	8.8
0	12	8	4.9	5.1	3	1	9	5.3	3.9	1	6	-9	5.9	6.1
0	13	8	8.1	8.4	0	2	9	80.4	71.2	2	6	-9	34.5	33.4
0	14	8	2.1	1.3	1	2	9	44.4	41.0	3	6	-9	29.0	31.4
0	15	8	9.1	9.4	2	2	9	4.6	5.5	1	7	-9	14.5	16.6
2	0	-8	3.0	1.6	3	2	9	43.7	44.8	2	7	-9	49.4	48.7
4	0	-8	53.7	52.4	0	3	9	28.7	33.5	3	7	-9	4.9	4.3
1	1	-8	32.9	24.7	1	3	9	8.8	7.7	1	8	-9	16.8	17.6
2	1	-8	38.3	34.1	2	3	9	51.2	49.5	2	8	-9	1.7	0.6
3	1	-8	53.5	52.8	0	4	9	6.1	6.7	3	8	-9	19.2	18.5
4	1	-8	7.6	4.9	1	4	9	10.8	9.0	1	9	-9	14.6	15.8
1	2	-8	68.6	59.7	2	4	9	40.0	38.5	2	9	-9	29.6	31.7
2	2	-8	19.7	19.5	0	5	9	77.4	76.9	3	9	-9	15.6	16.2
3	2	-8	1.8	2.4	1	5	9	14.2	15.5	1	10	-9	7.9	7.2
4	2	-8	41.2	42.1	2	5	9	27.5	25.6	2	10	-9	1.1	1.2*

Tabla A.II.1.- (continuación )

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	10	-9	12.3	13.5	2	3-10	12.5	11.4	1	8	11	21.6	22.4	
1	11	-9	6.8	5.7	3	3-10	29.2	28.0	2	8	11	6.9	5.9	
2	11	-9	13.9	18.7	1	4-10	22.7	19.0	0	9	11	5.2	3.5	
1	12	-9	10.1	12.0	2	4-10	62.0	61.9	1	9	11	4.5	5.2	
1	13	-9	1.9	0.6	3	4-10	8.4	5.8	0	10	11	2.0	2.3	
1	14	-9	10.2	11.7	1	5-10	30.0	28.2	0	11	11	21.1	21.9	
0	0	10	27.4	29.5	2	5-10	18.0	18.4	0	12	11	1.4	2.0*	
2	0	10	25.4	29.9	3	5-10	11.2	11.7	0	13	11	12.4	13.6	
0	1	10	4.3	1.3	1	6-10	2.1	2.6	1	0-11	68.8	69.1		
1	1	10	54.5	51.9	2	6-10	29.0	28.4	3	0-11	31.9	30.9		
2	1	10	1.4	0.3	3	6-10	22.6	20.3	1	1-11	13.5	13.7		
3	1	10	61.5	62.7	1	7-10	50.5	52.2	2	1-11	10.4	8.8		
0	2	10	1.7	2.2	2	7-10	10.6	9.8	3	1-11	2.4	3.5		
1	2	10	5.4	4.4	3	7-10	1.6	0.6	1	2-11	61.7	59.0		
2	2	10	6.8	5.9	1	8-10	7.9	5.7	2	2-11	3.5	2.8		
0	3	10	11.5	10.1	2	8-10	29.2	30.7	3	2-11	34.2	34.1		
1	3	10	40.0	41.7	3	8-10	23.6	23.0	1	3-11	12.0	9.7		
2	3	10	11.2	8.7	1	9-10	29.1	29.6	2	3-11	4.3	2.8		
0	4	10	37.4	36.0	2	9-10	16.1	19.3	3	3-11	10.2	10.3		
1	4	10	27.4	26.8	3	9-10	8.0	4.9	1	4-11	50.0	49.2		
2	4	10	8.7	11.4	1	10-10	8.3	6.7	2	4-11	3.8	5.6		
0	5	10	15.7	16.4	2	10-10	41.4	41.6	3	4-11	60.6	64.0		
1	5	10	50.7	52.6	3	10-10	12.8	12.1	1	5-11	3.7	4.3		
2	5	10	15.6	15.7	1	11-10	18.6	22.1	2	5-11	44.8	43.6		
0	6	10	38.5	39.5	1	12-10	13.0	17.2	3	5-11	47.1	46.3		
1	6	10	22.0	19.6	1	13-10	21.5	22.1	1	6-11	17.2	18.2		
2	6	10	6.8	6.3	1	14-10	19.6	22.0	2	6-11	4.6	1.9		
0	7	10	3.1	4.0	1	0	11	79.1	73.9	3	6-11	63.1	64.0	
1	7	10	51.2	52.6	0	1	11	16.8	17.1	1	7-11	1.4	0.5*	
2	7	10	12.0	11.8	1	1	11	2.8	4.5	2	7-11	18.5	14.1	
0	8	10	50.3	50.4	2	1	11	30.2	30.9	3	7-11	7.2	5.4	
1	8	10	12.8	11.7	0	2	11	6.0	7.5	1	8-11	57.3	60.3	
2	8	10	8.2	7.2	1	2	11	31.2	30.7	2	8-11	31.2	33.7	
0	9	10	8.4	7.3	2	2	11	18.0	19.7	3	8-11	24.0	26.0	
1	9	10	42.9	44.2	0	3	11	13.9	17.9	1	9-11	15.2	17.5	
2	9	10	1.9	1.7	1	3	11	5.2	9.4	2	9-11	18.0	19.7	
0	10	10	11.3	8.1	2	3	11	67.4	66.6	3	9-11	0.8	4.1*	
1	10	10	19.2	21.1	0	4	11	7.5	9.0	1	10-11	31.0	31.3	
0	11	10	20.6	21.3	1	4	11	15.7	17.2	1	11-11	9.9	10.2	
0	12	10	9.3	9.1	2	4	11	10.4	10.0	1	12-11	32.6	31.6	
0	13	10	0.8	1.4*	0	5	11	45.6	44.7	1	13-11	1.1	3.9*	
0	14	10	3.6	2.8	1	5	11	14.0	14.7	0	0	12	54.2	55.8
2	0-10		10.8	4.5	2	5	11	30.8	31.9	2	0	12	9.1	10.5
1	1-10		32.1	33.3	0	6	11	8.5	7.8	0	1	12	8.1	4.0
2	1-10		28.8	26.8	1	6	11	47.1	48.9	1	1	12	22.6	22.4
3	1-10		11.4	9.5	2	6	11	7.4	8.1	2	1	12	23.4	22.3
1	2-10		24.2	20.6	0	7	11	6.6	3.3	0	2	12	50.0	51.4
2	2-10		46.6	46.3	1	7	11	2.3	3.0	1	2	12	9.7	9.0
3	2-10		17.3	15.8	2	7	11	36.3	37.0	2	2	12	23.5	23.7
1	3-10		2.8	1.0	0	8	11	20.3	22.5	0	3	12	0.7	1.1*

Tabla A.II.1.- ( continuación )

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	3	12	10.6	9.1	0	1	13	37.5	35.0	0	0	14	12.0	15.9
2	3	12	47.7	45.5	1	1	13	2.3	0.9	2	0	14	9.1	14.6
0	4	12	64.8	63.2	2	1	13	15.5	13.2	0	1	14	9.3	10.1
1	4	12	30.3	32.2	0	2	13	3.1	1.8	1	1	14	20.7	22.2
2	4	12	5.4	5.1	1	2	13	51.8	53.9	2	1	14	8.0	7.4
0	5	12	3.3	1.6	2	2	13	18.7	21.2	0	2	14	22.5	25.4
1	5	12	12.7	12.2	0	3	13	17.9	18.2	1	2	14	17.2	18.9
2	5	12	22.6	20.3	1	3	13	23.7	24.5	0	3	14	6.8	7.2
0	6	12	40.1	37.7	2	3	13	11.6	11.3	1	3	14	10.6	11.4
1	6	12	5.6	4.6	0	4	13	1.0	0.2*	0	4	14	4.6	4.9
2	6	12	35.9	40.8	1	4	13	2.9	1.1	1	4	14	15.7	17.1
0	7	12	23.2	24.5	2	4	13	7.9	7.9	0	5	14	11.1	10.8
1	7	12	28.3	28.7	0	5	13	21.1	21.2	0	6	14	28.4	28.9
0	8	12	18.8	20.0	1	5	13	52.4	54.8	0	7	14	7.2	3.5
1	8	12	10.2	11.4	2	5	13	25.8	27.9	0	8	14	5.5	3.9
0	9	12	18.2	21.2	0	6	13	19.6	19.8	0	9	14	22.9	24.2
0	10	12	23.3	22.4	1	6	13	2.9	2.0	0	10	14	11.5	13.9
0	11	12	5.2	6.9	0	7	13	11.2	9.6	0	11	14	0.8	0.7*
0	12	12	21.3	22.6	0	8	13	7.7	8.7	2	0-14	12.5	8.1	
2	0-12	62.5	61.6	0	9	13	9.0	9.0	1	1-14	62.9	62.8		
4	0-12	47.3	46.5	0	10	13	8.9	9.6	2	1-14	1.3	3.5*		
1	1-12	16.6	15.3	0	11	13	5.8	5.8	3	1-14	37.5	38.2		
2	1-12	17.4	13.6	1	0-13	43.3	40.1	1	2-14	1.1	0.8*			
3	1-12	39.2	39.1	3	0-13	8.4	6.1	2	2-14	4.4	4.7			
1	2-12	34.0	30.0	1	1-13	11.5	10.1	3	2-14	21.0	23.0			
2	2-12	52.2	49.8	2	1-13	39.1	40.4	1	3-14	42.9	45.1			
3	2-12	15.1	11.5	3	1-13	9.6	10.2	2	3-14	5.5	5.2			
1	3-12	29.8	28.4	1	2-13	35.3	35.5	3	3-14	16.7	13.8			
2	3-12	6.4	5.4	2	2-13	5.8	4.3	1	4-14	13.1	12.6			
3	3-12	31.2	30.2	3	2-13	10.5	8.6	2	4-14	12.6	13.5			
1	4-12	1.1	0.4*	1	3-13	10.7	9.4	3	4-14	27.8	27.7			
2	4-12	21.1	22.2	2	3-13	55.0	54.8	1	5-14	14.6	15.3			
3	4-12	14.4	15.2	3	3-13	16.0	14.5	2	5-14	12.3	10.7			
1	5-12	1.4	2.9	1	4-13	27.4	27.3	3	5-14	6.2	4.9			
2	5-12	24.7	27.1	2	4-13	5.4	5.3	1	6-14	3.3	4.6			
3	5-12	35.3	34.3	3	4-13	15.0	13.0	2	6-14	4.3	4.1			
1	6-12	10.5	9.1	1	5-13	4.2	8.0	1	7-14	23.0	23.6			
2	6-12	1.4	0.9*	2	5-13	16.5	16.0	1	8-14	4.6	5.7			
3	6-12	19.3	18.9	3	5-13	6.6	6.9	1	9-14	2.2	4.4			
1	7-12	39.9	40.0	1	6-13	7.8	6.5	1	10-14	1.8	3.9			
2	7-12	3.8	2.4	2	6-13	46.3	48.7	1	11-14	3.1	4.3			
3	7-12	3.9	4.2	3	6-13	18.8	19.4	0	1 15	32.1	35.3			
1	8-12	3.9	3.3	1	7-13	11.6	13.3	0	2 15	26.8	25.0			
2	8-12	46.3	43.6	2	7-13	14.1	12.2	0	3 15	43.3	43.5			
3	8-12	21.2	22.3	3	7-13	13.1	14.0	0	4 15	17.1	16.6			
1	9-12	19.3	19.2	1	8-13	18.3	20.7	0	5 15	15.8	17.9			
1	10-12	5.6	6.1	1	9-13	16.2	18.3	0	6 15	4.1	3.3			
1	11-12	19.9	22.0	1	10-13	6.3	4.2	0	7 15	13.6	16.0			
1	12-12	5.8	8.4	1	11-13	4.9	4.0	0	8 15	0.7	2.2*			
1	0	13	44.8	43.5	1	12-13	2.6	2.6	0	9 15	9.8	11.3		

Tabla A.II.1.- (continuación.)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	0-15		34.9	34.4	0	5	16	9.9	11.5	1	2-17		19.1	20.1
3	0-15		21.1	23.7	0	6	16	5.7	6.3	2	2-17		1.0	1.9*
1	1-15		25.1	23.2	0	7	16	7.8	7.6	1	3-17		11.2	11.7
2	1-15		41.1	43.5	0	8	16	12.8	13.0	2	3-17		5.9	6.7
3	1-15		1.0	0.2*	2	0-16		35.2	37.8	1	4-17		25.5	28.5
1	2-15		4.9	5.3	1	1-16		27.5	25.3	2	4-17		5.3	4.4
2	2-15		26.4	24.9	1	2-16		4.4	4.7	1	5-17		3.8	3.8
3	2-15		20.4	21.5	1	3-16		23.5	26.0	1	6-17		26.3	28.3
1	3-15		18.6	15.4	1	4-16		3.7	3.4	1	7-17		0.8	1.6*
2	3-15		21.1	22.4	1	5-16		8.1	11.5	0	0 18		13.7	13.8
1	4-15		4.1	5.1	1	6-16		4.5	3.4	0	1 18		5.5	6.1
1	5-15		1.2	1.4*	1	7-16		18.9	20.8	0	2 18		10.7	10.3
1	6-15		5.0	6.0	1	8-16		1.7	1.3	0	3 18		6.2	9.6
1	7-15		9.7	13.7	0	1 17		3.8	4.3	2	0-18		1.8	2.1
1	8-15		1.4	0.3*	0	2 17		1.6	2.8	1	1-18		1.4	0.7*
1	9-15		2.3	0.8	0	3 17		9.1	7.9	2	1-18		8.9	10.1
1	10-15		4.0	4.0	0	4 17		1.0	1.4*	1	2-18		1.9	2.3
0	0 16		21.5	21.7	0	5 17		13.6	14.5	2	2-18		7.2	7.8
0	1 16		3.2	3.2	0	6 17		3.7	3.1	1	3-18		8.7	11.1
0	2 16		27.1	27.9	1	0-17		2.4	7.4	2	3-18		8.8	12.1
0	3 16		2.8	3.0	1	1-17		3.4	4.6	1	4-18		3.7	3.7
0	4 16		1.3	1.8	2	1-17		7.3	7.6	2	4-18		8.7	9.4

Los marcados con asterisco (\*) son no observadas.

Tabla A.II.2.- Parámetros atómicos del complejo Ni(aacen): Coordenadas y factores térmicos.

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	UEQ
NI	0.79807( 27)	0.49592( 12)	0.16623( 10)	300( 9)
O1	0.67488(102)	0.43110( 43)	0.08585( 38)	308( 20)
O2	0.67506(104)	0.43870( 45)	0.23059( 39)	353( 22)
O3	0.51253(107)	0.29261( 47)	0.07165( 42)	433( 23)
O4	0.37746(116)	0.40106( 52)	0.20946( 46)	543( 26)
N1	0.89296(133)	0.56408( 56)	0.09395( 49)	347( 27)
N2	0.93961(138)	0.54584( 58)	0.25010( 51)	378( 27)
C1	0.49761(174)	0.30562( 71)	-0.00799( 63)	343( 32)
C2	0.40423(173)	0.24499( 75)	-0.05652( 65)	408( 35)
C3	0.38463(175)	0.25132( 76)	-0.13790( 65)	423( 35)
C4	0.45608(166)	0.31724( 70)	-0.17199( 60)	327( 32)
C5	0.54441(163)	0.37889( 67)	-0.12346( 59)	295( 31)
C6	0.56710(162)	0.37486( 67)	-0.04064( 57)	278( 30)
C7	0.66617(163)	0.44036( 68)	0.00929( 58)	288( 31)
C8	0.74349(167)	0.50748( 70)	-0.02166( 60)	323( 32)
C9	0.85020(170)	0.56810( 72)	0.02242( 62)	357( 33)
C10	0.91197(175)	0.63975( 77)	-0.02488( 67)	468( 37)
C11	1.00591(182)	0.63133( 80)	0.14219( 70)	494( 38)
C12	1.07259(192)	0.59198( 84)	0.22226( 73)	550( 41)
C13	0.93887(180)	0.53576( 73)	0.32467( 65)	375( 34)
C14	1.07406(188)	0.57353( 84)	0.38687( 73)	562( 41)
C15	0.81215(180)	0.49197( 72)	0.35277( 63)	342( 33)
C16	0.68400(176)	0.44963( 69)	0.30747( 61)	299( 31)
C17	0.54898(181)	0.41328( 68)	0.33934( 61)	298( 31)
C18	0.55796(173)	0.40186( 70)	0.42108( 61)	326( 32)
C19	0.42901(192)	0.36927( 73)	0.45174( 66)	378( 34)
C20	0.28460(201)	0.34865( 84)	0.40275( 77)	561( 41)
C21	0.26921(202)	0.35981( 86)	0.32097( 76)	587( 42)
C22	0.40349(198)	0.39120( 76)	0.29010( 70)	431( 36)
C23	0.43830(177)	0.32210( 79)	-0.26108( 69)	490( 38)
C24	0.44370(183)	0.35734( 80)	0.54086( 70)	508( 39)

Tabla A.II.3.- Parámetros térmicos .-

ATOM	U11	U22	U33	U12	U13	U23
NI	175( 21)	425( 12)	295( 10)	-80( 13)	31( 12)	-37( 9)
O1	308( 20)					
O2	353( 22)					
O3	433( 23)					
O4	543( 26)					
N1	347( 27)					
N2	378( 27)					
C1	343( 32)					
C2	408( 35)					
C3	423( 35)					
C4	327( 32)					
C5	295( 31)					
C6	278( 30)					
C7	288( 31)					
C8	323( 32)					
C9	357( 33)					
C10	468( 37)					
C11	494( 38)					
C12	550( 41)					
C13	375( 34)					
C14	562( 41)					
C15	342( 33)					
C16	299( 31)					
C17	298( 31)					
C18	326( 32)					
C19	378( 34)					
C20	561( 41)					
C21	587( 42)					
C22	431( 36)					
C23	490( 38)					
C24	508( 39)					

Tabla A.II.4.- Coordenadas y factores térmicos de los átomos de H del complejo Ni(aacen).

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U
H 2	0.347( 0)	0.196( 0)	-0.032( 0)	44( 0)
H 3	0.317( 0)	0.207( 0)	-0.173( 0)	41( 0)
H 5	0.597( 0)	0.429( 0)	-0.149( 0)	29( 0)
H 8	0.725( 0)	0.513( 0)	-0.082( 0)	35( 0)
H 101	1.037( 0)	0.636( 0)	-0.013( 0)	44( 0)
H 102	0.884( 0)	0.697( 0)	-0.003( 0)	44( 0)
H 103	0.883( 0)	0.645( 0)	-0.083( 0)	44( 0)
H 111	0.947( 0)	0.689( 0)	0.147( 0)	49( 0)
H 112	1.093( 0)	0.649( 0)	0.111( 0)	49( 0)
H 121	1.169( 0)	0.552( 0)	0.219( 0)	53( 0)
H 122	1.126( 0)	0.637( 0)	0.262( 0)	53( 0)
H 141	1.078( 0)	0.639( 0)	0.379( 0)	54( 0)
H 142	1.183( 0)	0.550( 0)	0.378( 0)	54( 0)
H 143	1.078( 0)	0.567( 0)	0.446( 0)	54( 0)
H 15	0.816( 0)	0.492( 0)	0.412( 0)	35( 0)
H 18	0.665( 0)	0.418( 0)	0.459( 0)	33( 0)
H 20	0.189( 0)	0.324( 0)	0.426( 0)	58( 0)
H 21	0.160( 0)	0.346( 0)	0.284( 0)	63( 0)
H 231	0.551( 0)	0.322( 0)	-0.275( 0)	48( 0)
H 232	0.387( 0)	0.380( 0)	-0.279( 0)	48( 0)
H 233	0.375( 0)	0.278( 0)	-0.297( 0)	48( 0)
H 241	0.472( 0)	0.415( 0)	0.568( 0)	48( 0)
H 242	0.539( 0)	0.317( 0)	0.560( 0)	48( 0)
H 243	0.352( 0)	0.333( 0)	0.564( 0)	48( 0)
H 30	0.576( 0)	0.332( 0)	0.119( 0)	29( 0)
H 40	0.463( 0)	0.427( 0)	0.173( 0)	55( 0)

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado por D. Miguel A. Alario Franco, D. Pedro Gili Trujillo, D. Jesús Fuentes Díaz, D. María López Rodríguez y D. José Morales Mascarell.

obteniendo la calificación de APTO "EUM LAUDE"

La Laguna, 17 de Mayo de 1985

