

Universidad de Oriente
Instituto Superior Minero Metalúrgico

Tesis presentada en opción al título académico de Master en
Química Inorgánica.

Mención: Química Inorgánica Preparativa.

Título: Síntesis y caracterización del compuesto formado por el ion
Cu²⁺ y la oxima de 1,2-difenil-2-(4-metilfenilamino)etanona

Autor: Lic. Alexis Otero Calvi

Tutor: Dra. Magaly Casals Hung

Resumen.

Se realiza la caracterización de un compuesto organometálico de cobre y sus compuestos intermedios, sintetizado a partir de acetato de cobre (II) y 1,2-difenil-2-[(4-metilfenil)amino] etanoxima, obtenida esta última por condensación de su correspondiente α -aminocetona.

La caracterización se realizó sobre la base del empleo de las técnicas de espectroscopía IR, RMN y susceptibilidad magnética, llegando a establecer una posible estructura para el compuesto obtenido.

Summary.

The characterization of an organometallic compound of copper and their intermediates compounds, synthesized starting from copper (II) acetate and 1,2-diphenyl-2-[(4-methylphenyl)amino]etanoxime, gotten this last for condensation of their corresponding α -aminoketone is discussed.

The characterization was carried out on the base of the employment of the Infrared and Nuclear Magnetic Resonance spectroscopic techniques and magnetic susceptibility analysis, coming to establish a possible structure for the gotten compound.

Indice	pág.
Resumen	
Introducción	1
CAPITULO I. Fundamentación científica de la investigación.	2
I.1 Introducción.	2
I.2 Metodología de la investigación.	2
I.3 Generalidades.	3
I.4 Compuestos complejos. Factores que influyen en su estabilidad.	4
I.5 Propiedades químicas del cobre, las oximas y compuestos relacionados.	6
1.5.1 Cobre. Estructura y propiedades.	6
1.5.2 α - aminocetonas	10
1.5.3 Oximas.	13
I.6 Antecedentes.	17
Capitulo II. Métodos de análisis y síntesis.	25
II.1 Introducción.	25
II.2 Métodos espectroscópicos empleados.	25
II.2.1 Espectroscopia Infrarroja.	25
II.2.2 Espectroscopía RMN.	28
II.2.2.1 Factores que influyen en la constante de blindaje.	28
II.3 Análisis de susceptibilidad magnética.	30
II.4 Absorción atómica.	32
II.5 Parte experimental.	32
II.5.1 Equipos y reactivos.	32
II.5.2 Metodología de síntesis.	33
Capitulo III. Análisis de Resultados.	35
CONCLUSIONES.	40
RECOMENDACIONES	40
BIBLIOGRAFIA	41
ANEXOS.	46

INTRODUCCIÓN.

Es conocida la importancia que tienen los compuestos de coordinación desde el punto de vista científico técnico, los cuales son utilizados en catálisis, como extrayentes, etc.

Los más estudiados, recientemente, son los compuestos organometálicos; así el campo de aplicación, ya considerable de los organomagnésicos y organolíticos, ha sido extendido debido a la utilización más frecuente de los metales de transición, los cuales se ha reconocido forman enlaces con el carbono.

Dentro de este tipo de compuestos los formados por oximas obtenidas a partir de α -aminocetonas despiertan gran interés pues se ha demostrado que las mismas presentan propiedades bioactivas o pueden utilizarse como intermediarios en la síntesis de compuestos bioactivos y complejantes orgánicos. Ejemplo de lo anterior lo son la síntesis de compuestos de oximas con Ni, Co y Pa realizada por Jennings /Jennings,J.1935/ y la determinación cuantitativa de metales así como la síntesis de varios complejantes con oximas de cobre realizada por Feigl /Feigl,F.1945/.

La importancia de este tipo de compuestos es, práctica y teórica, puesto que algunos de ellos actúan como catalizadores en importantes procesos de síntesis, como extrayentes y otros; por otra parte la estructura de algunos derivados orgánicos de metales de transición proporciona nuevas interpretaciones a las teorías del enlace químico.

Debido a la importancia de estos compuestos por sus propiedades bioactivas y su posible aplicación en ramas como la agricultura de importancia para el país, nos planteamos la tarea de estudiar la síntesis y caracterización de complejos de cobre con oximas para los cuales se reportan dichas propiedades.

Fundamentación Científica de la Investigación

Capítulo I

CAPITULO I. Fundamentación científica de la investigación.

I.1 Introducción.

La fundamentación científica de la investigación es de extraordinaria importancia para el desarrollo de la misma, así como su organización, la cual tiene como objetivo fundamental proporcionar una metodología que permita crear un diseño teórico que responda a las exigencias del proceso de investigación.

Por ende, se hace necesario conocer la metodología y así poder definir aspectos básicos como los objetivos de la investigación que se realiza y la hipótesis a desarrollar para cumplir con los mismos, además de tener el conocimiento teórico necesario para desarrollarla.

I.2 Metodología de la investigación.

La solución de cualquier problema científico implica el planteamiento de determinadas interrogantes, suposiciones o hipótesis más o menos fundamentales, con ayuda de las cuales el investigador intentará explicar aquellos hechos que no encajan en la vieja teoría.

Al definir el problema a resolver y a partir de este poder determinar o formular la guía temática a desarrollar y los objetivos a cumplir durante el desarrollo del trabajo científico, el investigador está definiendo las posibles vías que conducen a la solución del mismo y con ayuda del conocimiento teórico acumulado puede optimizar y mejorar la solución de dicho problema.

La hipótesis desempeña un papel fundamental en la solución de las contradicciones entre los nuevos hechos y las viejas teorías. Su función principal en las ciencias experimentales es la de ampliar y generalizar el material empírico conocido y deberá obligatoriamente apoyarse en nuevos datos, aunque también deberá basarse en todos los conocimientos científicos previos, en los cuales se acumula la experiencia empírica anterior./Aróstegui, 1978/.

Al desarrollar la investigación que mostramos planteamos como principal problema a resolver el siguiente:

- Determinar la posición de coordinación del cobre al estado de oxidación 2+ con la oxima de la 1,2-difenil-2-[(4-metilfenil)amino]etanona y con ello conocer la estructura del complejo formado.

La hipótesis a desarrollar con el objetivo de dar solución al problema planteado se definió como:

- El cobre posee en su configuración electrónica orbitales "d" ocupados parcialmente por lo que puede formar* compuestos complejos estables con ligandos que tienen átomos con pares de electrones libres como el nitrógeno y el oxígeno con los cuales forma enlaces de coordinación.

Los objetivos a cumplir durante el desarrollo de la investigación son los siguientes.

1. Realizar revisión bibliográfica* sobre métodos de síntesis, propiedades y estructura de las sustancias involucradas en la obtención de un compuesto de coordinación de cobre utilizando para ello ligandos oxima provenientes de α -aminocetonas.
2. Caracterizar el compuesto final utilizando métodos espectroscópicos de análisis.
3. Proponer una estructura aproximada para el compuesto complejo basada en los resultados obtenidos.

1.3 Generalidades.

Compuestos organometálicos de los metales de transición

Aunque desde hace mucho tiempo se conocen algunos pocos compuestos que contienen enlaces entre un metal de transición y el carbono, se ha reconocido, que la formación de dichos enlaces con el carbono es una propiedad general y característica de los metales de transición. Así, desde el inicio de la década del 50, se despierta gran interés por el estudio de este tipo de compuestos desarrollándose una intensa actividad a partir del descubrimiento en el año 1951 del di- π -ciclopentadienilhierro, conocido también como ferroceno.

/Cotton, 1976/.

La química de los compuestos organometálicos de los metales de transición puede interpretarse adecuadamente según la hipótesis de la química de los compuestos de coordinación, o sea, el grupo orgánico se considera como un ligando que se coordina al ion metálico de transición. La idea sobre el enlace metal-ligando tipo σ como una donación de un par de electrones por parte del ligando al átomo central continúa siendo válida al discutir los derivados organometálicos excepto en aquellos casos en que el ligando pueda ceder formalmente, más de dos electrones al metal con que se une. /Cao, 1978/.

Se han observado dos tipos de enlaces con los ligandos orgánicos. En un caso, un átomo de carbono del ligando se une directamente al metal mediante un enlace σ normal (M:R), cayendo dentro de esta clasificación los ligandos de un solo electrón, que son formalmente, producto de sustitución de las moléculas orgánicas y el CO que es un ligando de dos electrones.

La otra clase de compuestos incluye la donación de electrones al ion metálico desde un sistema de enlace por orbitales moleculares que engloba a todo el grupo orgánico, no existiendo en estos casos un enlace preferencial entre el metal y un determinado átomo de carbono.

1.4 Compuestos complejos. Factores que influyen en su estabilidad.

Existen muchos factores tanto externos como internos que influyen en la estabilidad de los complejos.

En general, los complejos más estables se forman con los iones metálicos que tienen altas densidades de carga, esto último se refiere a la relación carga/radio del ion metálico. Así, mientras menor sea el radio y mayor la carga del ion metálico, más estable debe ser el complejo formado. Es decir, cuanto más pequeño sea el ion y más altamente cargado esté, mayor será la atracción de este sobre los ligandos. Esto se cumple mejor cuanto mayor sea el carácter iónico del enlace, o sea, con ligandos pequeños y cargados negativamente.

A lo largo de un periodo de la tabla periódica las estabilidades de los complejos formados por iones de igual carga, con un ligando dado, varían de forma similar. En la primera serie de transición el orden de estabilidad de los complejos con

ligandos que poseen átomos de oxígeno y nitrógeno donantes varía según: $Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)$

Esta serie se conoce con el nombre de serie natural de estabilidad y se corresponde bastante bien con el aumento del potencial iónico, es decir, la relación carga/radio. Dicha serie se cumple especialmente bien para iones complejos tetracoordinados, y para complejos de alto spin, ya que para complejos de bajo spin, con ligando fuertes, se produce el acoplamiento de spin y ocurren desviaciones de la regla.

Los metales de transición forman complejos muy estables debido a la configuración electrónica que presentan.

En primer lugar los iones de los metales de transición presentan en general orbitales "d" incompletos, por lo que esto le permite la formación de uno o varios enlaces de coordinación con los ligandos donantes. Además los electrones "d" ejercen poco efecto de pantalla sobre las cargas positivas del núcleo, lo que permite una mayor atracción del núcleo sobre los ligandos.

Por otra parte, para todas las configuraciones d^n excepto d^0 (Ca^{2+} y Sc^{3+}); d^5 (Mn^{2+} y Fe^{3+}) y d^{10} (Zn^{2+}), el desdoblamiento de los orbitales "d" en dos niveles de energía, por la acción del campo electrostático de los ligandos, disminuye la energía total del sistema. Energía de estabilización del campo cristalino. Dicha energía no está presente en los iones de configuración d^0 , d^5 (alto spin) y d^{10} , los cuales forman complejos menos estables.

El efecto quelato es un aspecto a analizar, este puede interpretarse teniendo en cuenta dos factores fundamentales: la entropía y la entalpía de formación del quelato. La formación del quelato ocurre en dos pasos: en el primero, el ligando ocupa una posición de coordinación y en el segundo, se forma el anillo. El segundo átomo donante de un ligando ya coordinado se encuentra en los alrededores del ion central, y será el que se coordine antes que otro ligando no coordinado. De esto podría pensarse que la estabilidad de los quelatos disminuye monótonamente al incrementarse el tamaño del anillo, sin embargo, no es así, ya

que los anillos de menos de 4 átomos no son estables producto de las tensiones que se producen en los enlaces de las moléculas del ligando al formarse. Se conoce por otra parte que los anillos más estables son aquellos de 5 o 6 átomos. El efecto favorable de la entropía puede analizarse también desde el punto de vista del desorden molecular.

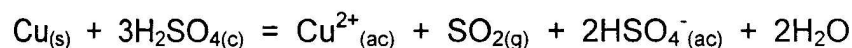
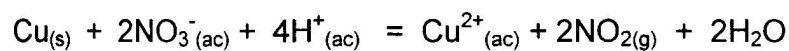
El número de partículas aumenta al formarse el quelato y, por lo tanto, se incrementa el desorden y consecuentemente, aumenta su entropía. Es evidente que el efecto entrópico será más favorable cuanto mayor sea el número de átomos donantes del ligando quelato y, por lo tanto, más estables serán los complejos formados. Algunos autores plantean que el efecto favorable del calor de formación es una consecuencia de la disminución de las fuerzas de repulsión entre los átomos donantes vecinos en un quelato, comparadas con estas fuerzas en un complejo formado con ligandos monodentados. Sin embargo, actualmente no se tienen suficientes datos que confirmen dicho planteamiento. Puede adicionarse que la estabilidad extra de los quelatos se incrementa con el número de anillos quelatos, lo cual ha sido comprobado con algunas aminas de Cu (II)./Cao, 1978; Cotton, 1976/

1.5 Propiedades químicas del cobre, las oximas y compuestos relacionados.

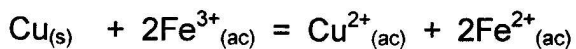
1.5.1 Cobre. Estructura y propiedades.

El cobre pertenece a la primera serie de los elementos de transición, posee dos estados de oxidación con potenciales de $E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu})=0.52 \text{ v}$ y $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.34 \text{ v}$ y su configuración electrónica es $3d^{10} 4s^1$./Cotton, 1976/

El mismo no es atacado por los ácidos no oxidantes fuera del contacto con el aire. Los oxidantes tales como el ácido nítrico y sulfúrico concentrado y caliente lo disuelven fácilmente según:



En presencia de un oxidante como el cloruro de hierro (III) se disuelve fácilmente en ácido clorhídrico según:



Forma dos óxidos, los cuales son básicos y reaccionan con ácidos para dar las respectivas sales a los estados de oxidación 1+ y 2+. /Curtman, 1966/

El más importante de estos estados de oxidación es el 2+ cuya configuración es $3d^9$ y constituye uno de los mejores ejemplos donde se observa el efecto Jahn-Teller /Cotton, 1976/.

Las sales formadas a este estado de oxidación son insolubles en agua excepto el nitrato, cloruro, bromuro, fluoruro, sulfato y acetato.

Las soluciones de estas sales tienen características ácidas debido a su hidrólisis y las mismas son generalmente azules por la presencia del ion hidratado tetraacuocobre (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. /Curtman, 1976/.

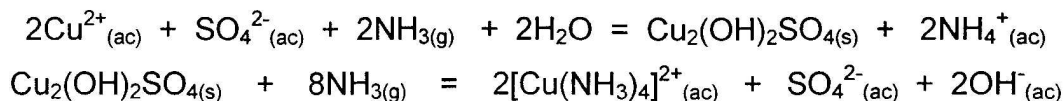
En este estado de oxidación el cobre puede presentar número de coordinación cuatro con geometría tetraédrica distorsionada o cuadrada plana que es la más común, número de coordinación cinco con geometría de bipirámide trigonal o pirámide de base cuadrada y número de coordinación seis cuya geometría es la de tetraedro distorsionado. Teóricamente es de esperar que el grado de la distorsión dependa de varios factores dentro de cada compuesto en particular. Así podría argumentarse que el caso de la coordinación cuadrada como se encuentra en muchos complejos de Cu (II) podría ser considerado como distorsión extrema de la coordinación octaédrica en vez de un tipo de coordinación diferente.

Existen iones complejos de Cu(II) los cuales son tetraedros distorsionados en los que la causa de la distorsión de forma general no está bien definida. El ion con una configuración d^9 en un alrededor tetraédrico está sujeto al efecto Jahn-Teller, aunque es de destacar que la alta constante de acoplamiento spin-orbital del cobre puede producir suficiente desdoblamiento del estado base que elimine dicho efecto.

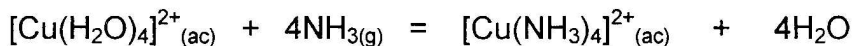
Existen varios ejemplos de coordinación tetraédrica distorsionada, en muchos de los cuales es posible que la misma esté más o menos determinada por las propiedades estéricas de los ligandos. /Cotton, 1976/.

Al estado de oxidación 2+ la reacción con el amoníaco muy diluido y en pequeña cantidad precipita una sal básica de color azul clara, fácilmente soluble en exceso de reactivo debido a la formación del ion complejo tetraammincobre (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

según la reacción:



En presencia de sales amónicas puede ser tan reducida la ionización del ion hidroxilo que se obtiene el complejo sin formación de la sal básica intermedia.



/Curtman, 1966/

Muchas sales de cobre se disuelven rápidamente en agua y producen el ion hexacuocobre (II), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

La adición de ligandos a tal solución acuosa conduce a la formación de complejo por sucesivo desplazamiento de moléculas de agua. Con amoníaco, por ejemplo, se forman varias especies hasta la obtención del ion complejo diaquatetraammincobre(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ por vía normal, pero la entrada de la quinta y sexta moléculas de amoníaco para la formación del ion complejo hexaammincobre (II) se dificulta. De hecho, la sexta no puede ser adicionada en solución acuosa, sin embargo, el complejo puede ser obtenido en solución amoniacal. La razón para este inusual comportamiento puede estar relacionado con el efecto Jahn-Teller.

Muchos complejos de cobre pueden ser obtenidos por tratamiento de las soluciones acuosas con ligandos. Cuando el ligando es tal que el complejo es insoluble en agua, el complejo puede ser recristalizado de solventes orgánicos. El bis-acetilacetato Cu(II) es un ejemplo de este tipo. Muchos ligandos los cuales coordinan a través del átomo de oxígeno forman un gran número de complejos con el cobre, a menudo de considerable complejidad. Ejemplo de esto es el reactivo de Fehling's formado por una solución acuosa de Cu(II). Los oxalatos, glicerol y varios tiocompuestos forman complejos con el cobre./Cotton, 1976/.

Desde el punto de vista de las propiedades magnéticas los complejos de Cu(II) caen dentro de dos grandes grupos. Los primeros tienen momentos magnéticos esencialmente independientes de la temperatura en el rango de 1.75 - 2.2 MB. Estos son complejos mononucleares que tienen poca interacción entre los electrones no apareados sobre los iones cobre. Aunque teóricamente debe haber correlación entre

la magnitud de la contribución orbital y la geometría de coordinación, en la práctica no se observa, presumiblemente a causa de las distorsiones y otros factores como la covalencia. Como regla los valores de los momentos magnéticos de estos complejos se encuentran alrededor de 1.9 - 2.1 MB y serían compatibles con un electrón desapareado y un amortiguamiento del momento orbital. La segunda clase de complejos tienen momentos que están substancialmente por debajo del valor del spin y dependen marcadamente de la temperatura, estos son compuestos en que los iones cobre se encuentran muy unidos, usualmente por iones carboxilato, aunque hay casos en que los spines de los iones cobre están tan fuertemente acoplados que el dímero puede ser diamagnético.

En cuanto a la estructura, por ejemplo, en la espinela CuCr_2O_4 , la preferencia del Cr^{3+} por los intersticios octaédricos es tan grande que los iones cobre no tienen opción de ocupar los mismos, por lo que ocupan los tetraédricos. En el complejo imidazólico polimérico, $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)_2]$, el arreglo tetraédrico aproximado puede ser forzado por las interacciones estéricas entre los ligandos, las que tienen un papel importante en el caso del tetraedro distorsionado del complejo bis-(N-R-salicilaldiminato)Cu(II), en el cual R es isopropil y secbutil, ya que los complejos análogos con N-sustituyentes menos voluminosos son planares.

La configuración de pirámide cuadrada existe en el picrato de diacuoacetilacetato Cu(II) y comúnmente en aductos de complejos tales como el bis-acetilacetato Cu(II) y bis-salicilaldiminato Cu(II) con piridina y otras bases. También existe en los cristales de dimetilgloximato Cu(II), el cual es soluble en agua. En este complejo el anillo quelato no es planar y un oxígeno del ligando en una molécula del complejo ocupa la quinta posición del cobre en el otro componente del dímero, hay por tanto dos grupos OH libres. El complejo bis-(N,N'-di-n-propilditiocarbamato) Cu(II) es similar.

Hay muchos otros ejemplos de compuestos de Cu(II) los cuales son dímeros en el estado cristalino con átomos de oxígeno enlazados entre los átomos de cobre./Cotton, 1976/.

En cuanto a la forma de coordinarse el cobre algunos autores plantean que el ion al estado de oxidación 2+ tiene la configuración $3d_{yz}^2 3d_{xz}^2 3d_z^2 3d_{xy}^2 3d_{x^2-y^2}^2 4s^0 4p^0$.

Los estudios realizados por Ray y Sen (1948) sobre estos complejos han demostrado que se pueden interpretar en función de enlaces híbridos sp^2d , siendo donados los electrones por los ligandos en la forma habitual. La existencia de complejos de cobre (II) 6-coordinados puede explicarse, en general, en términos de una hibridación sp^3d^2 , los cuales deben presentar una ligera distorsión a causa de la presencia de un orbital $3d$ ocupado individualmente.

De los complejos de cobre (II) que se conocen los más estables son de tipo quelato. Ejemplo de esto son los que forma con β -dicetonas, oxalatos y otros, siendo los de mayor estabilidad los que forma con la etilendiamina. /Heslop, 1961/.

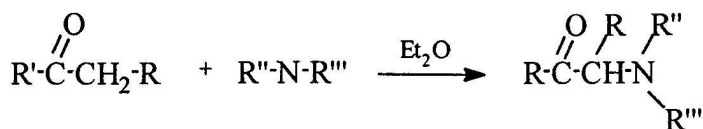
El cobre juega un papel importante como catalizador en los procesos de oxidación y otros. Existe en varias enzimas tales como la fenolasa y el Cu(I) en la hemocianina, además es un metal esencial en todos los organismos, forma parte de numerosas enzimas y de pigmentos transportadores de oxígeno. El 75 % del total de cobre contenido en el organismo humano se encuentra en la ceruloplasmina, mientras que el resto se encuentra en equilibrio en la transcuproina y la albúmina. El cobre igualmente participa en otras enzimas más, tales como la citocromo oxidasa y superóxido dismutasa, ambas de función importante en los procesos redox. /Cao,1978/

1.5.2 α - aminocetonas

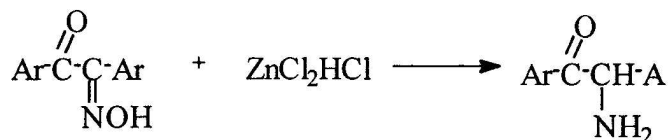
Las α - aminocetonas son compuestos polifuncionales de gran utilidad debido a su uso como productos de partida para otras síntesis además de múltiples aplicaciones de su actividad biológica.

Varios científicos han trabajado en la síntesis de las mismas reportando diversos métodos para su obtención, algunos de estos se muestran a continuación.

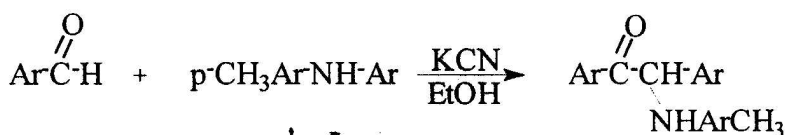
1.- Reacción entre la desoxibenzoína y una haloamina alifática en presencia de solventes inertes. Ejemplo: Eter etílico y calentamiento. /Frederike, 1957/



2.- Reducción de la oxima de la benzoína con $ZnCl_2 \cdot HCl$. /Jean y Pierre, 1954/



3.- Reacción entre su aldehído y una amina secundaria en presencia de KCN y EtOH. /Miller, 1736/



4.- Reacción entre la α -haloacetona y la amina por calentamiento. /Arthur y Allan, 1941/



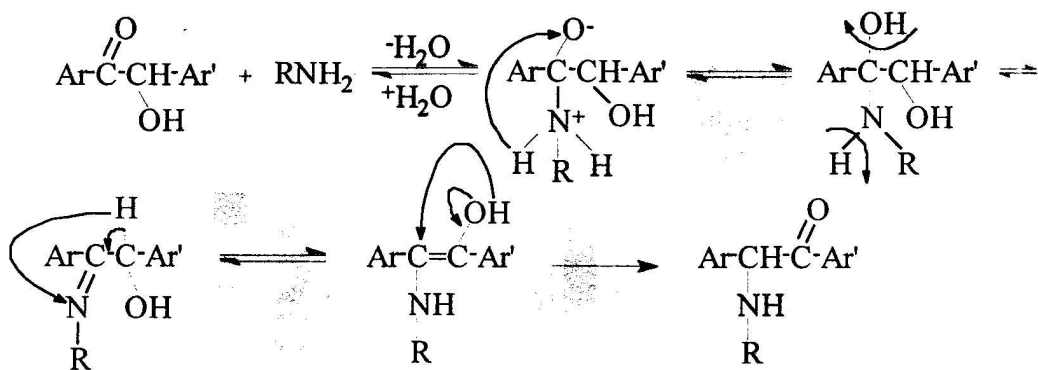
5.- Reacción entre α -hidroxicetonas y aminas. Utilizando como catalizador: I_2 , P_2O_5 , etc. y exceso de la amina. /Lutz y Baker, 1956/.



En el trabajo se utiliza la misma reacción para la obtención de las α -aminocetonas *n*-sustituidas teniendo en cuenta la modificación realizada por Rosado, /Rosado, 1980/ que consiste en la reacción de la benzoína con anilinas sustituidas utilizando como solvente dimetilformamida.



El mecanismo de reacción de aminas y benzoínas hasta la formación de las α -aminocetonas según Smith es el siguiente: /Smith, 1964/



El mecanismo se basa en un ataque nucleofílico por parte de la amina al grupo carbonilo, donde se forman intermediarios tipo bases de Schiff, que luego a través de un rearrreglo tautomérico forman el producto de la reacción, las cuales constituyen el punto de partida para la síntesis de oximas.

La 1,2-difenil-2-[(4-metilfenil)amino]etanona que es nuestra α -aminocetona de interés presenta propiedades bioactivas y la misma ha sido obtenida también por hidrogenación catalítica de benzilmonoxima /Alcaide,1983/ $\text{ArCOC}(\text{Ar})=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-Me}$ o por reacción del iminoéter vía rearrreglo de Wittig /Katrizky y Ponkshe,1981/ y Alper y Amaratunga la obtuvieron como un subproducto de la reacción de benzilmonoxima con $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CO})_4$ /Alper y Amaratunga, 1981/.

Au y Tofenko estudiaron la estructura cristalina por métodos directos y refinados para la misma y determinaron que forma cristales triclinicos, grupo espacial P1 con $a=13,205(5)$, $b=11,587(1)$, $c=5,897(5)$ Å, $\alpha=97,79(5)$, $\beta=99,26(5)$, $\gamma=114,02(1)$ ° y $z=2$. La estructura presenta enlace de hidrógeno intramolecular con distancia $\text{N}\cdots\text{O}$ 2,615(4) Å, $\text{H}\cdots\text{O}$ 2,18(3) Å y ángulo $\text{N-H}(\text{N})\cdots\text{O}$ 143,0(3) °. /Au y Tofenko, 1986/

Alba y col. /Alba, 1996/ realizan la caracterización por espectroscopía IR y RMN de varias α -aminocetonas, donde asignan las siguientes bandas en el IR para la 1,2-difenil-2-[(4-metilfenil)amino]etanona.

Asignación	Posición(cm^{-1})	Asignación	Posición(cm^{-1})
νNH	3398,9	$\nu\text{C}_{(\text{Ar})}\text{-N}$	1244,7
$\nu\text{CH}_{(\text{Ar})}$	3120-3000	$\nu\text{CH}_{(\text{Alif})}$	1168
$\nu\text{C}=\text{O}$	1675,2	$\nu\text{C}_{(\text{Alif})}\text{-N}$	1136

1.5.3 Oximas.

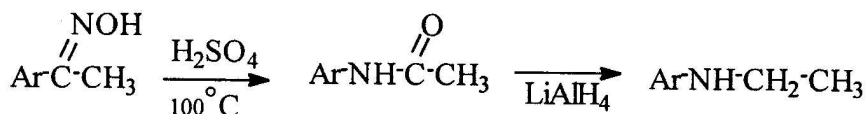
Las oximas suelen ser sintetizadas a partir de α -aminocetonas, las cuales son muy empleadas como aditivos reguladores de la velocidad de copolimerización de poliéster como antiparasitarios, antivirales, analgésicos, antiinflamatorios, anestésicos, etc.

Son compuestos formados generalmente cuando compuestos carbonílicos entran en contacto con la hidroxilamina.

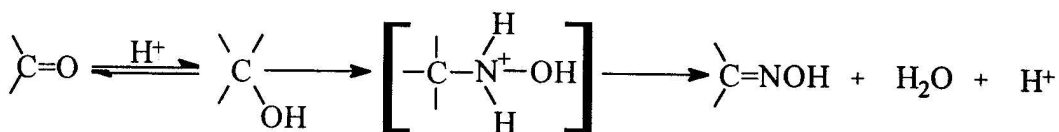


En su mayoría son sólidos incoloros de temperaturas de fusión moderada, menor que las semicarbazonas y las fenilhidrazonas sustituidas, por lo que frecuentemente son usadas como derivados de compuestos de alto peso molecular /Patai, 1966/. Su solubilidad en agua es similar a las amidas de igual masa molar, son ácidos débiles, por lo que pueden ser disueltos en soluciones acuosas de NaOH, aunque también presentan una basicidad muy baja debido al doble enlace C=N /Smith, 1964/.

Las mismas pueden ser precursoras para la preparación de aminas.



También son muy empleadas para la caracterización de aldehídos y cetonas, donde compuestos relacionados con el amoníaco se adicionan al grupo carbonilo para formar un producto que contiene un grupo C=N que resulta de la eliminación de una molécula de agua de los productos de adición iniciales./Banner, 1971/



A menudo es necesario ajustar el medio a la acidez precisa.

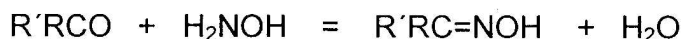
La adición significa un ataque del agente nucleofílico del compuesto nitrogenado base al carbono del grupo carbonilo. La protonación del oxígeno del grupo carbonilo hace más susceptible al carbono para el ataque nucleofílico, sin embargo el derivado

amoniaco $\text{H}_2\text{N-G}$ también puede protonarse para formar el ion $\text{H}^+\text{N}_3\text{N-G}$ el cual carece de electrones compartidos por lo que ya no es electrofílico. En cuanto al compuesto nitrogenado la adición se verá favorecida para una acidez baja, por tanto para que la adición sea más rápida la solución debe ser lo suficientemente ácida como para que se protone el compuesto carbonílico, pero no tanto como para que la concentración del compuesto nitrogenado libre resulte demasiado baja.

Algunos miembros de la familia de las oximas son a menudo descritos como compuestos isonitrosos. El nombre implica que el compuesto puede ser considerado como isómero de un compuesto nitroso primario o secundario (RCH_2NO o $\text{R}_2\text{CH-NO}$). /Sigwick, 1966 /.

Las mismas pueden ser preparadas por dos métodos generales.

El primero es por reacción de la hidroxilamina sobre aldehídos y cetonas.



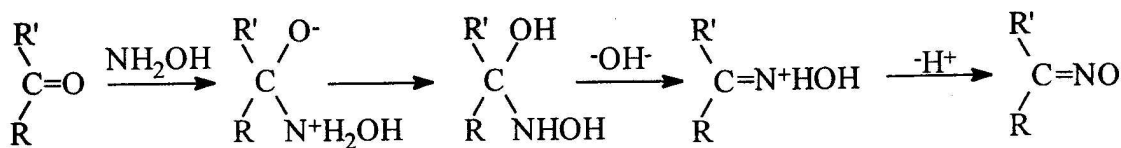
En general los aldehídos reaccionan más fácilmente que las cetonas y las cetonas alifáticas más que las aromáticas. La oxima de una cetona alifática tal como la acetona puede ser preparada por agitación de la cetona con el equivalente de hidroxilamina en agua a temperatura ambiente, el producto es separado por agitación con éter. Lo mismo ocurre para los aldehídos aromáticos aunque es mejor si añadimos exceso de álcalis. Para las cetonas aromáticas es necesario reflujar una solución etanólica de la cetona con el equivalente de clorhidrato de hidroxilamina junto con un exceso de acetato de sodio.

La velocidad de formación de las oximas, particularmente de la acetoxima, muestra gran influencia por la concentración de iones hidrógeno.

La reacción entre la hidroxilamina y la acetona es bimolecular y reversible.

La velocidad de formación y la de hidrólisis varía con el pH; así la de formación es grande a pH de 4 - 7, mientras que la hidrólisis predomina a pH de 2 - 3 y es apenas detectable a $\text{pH} > 5$. De aquí que las mejores condiciones para preparar la oxima sea el uso de una solución que contiene acetato de sodio y ácido acético, lo cual es un buffer de $\text{pH} \cong 5$.

El mecanismo probable es el siguiente:



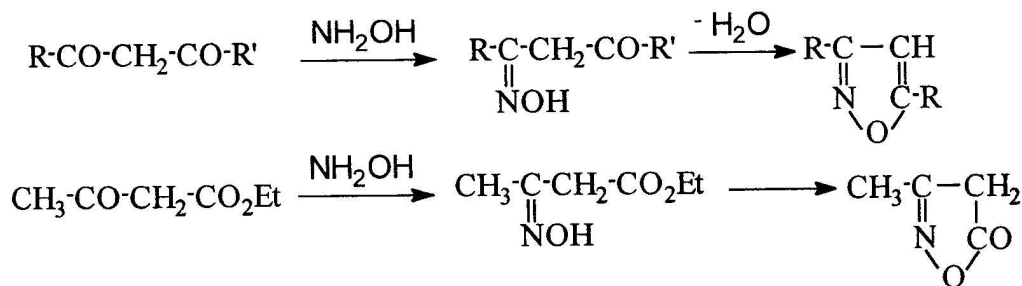
En presencia de álcalis libre la reacción ocurre rápido, pero no puede seguirse cuantitativamente por la inestabilidad de la oxima libre en soluciones fuertemente alcalinas, es probable que bajo estas condiciones el mecanismo de reacción sea diferente y el anión $\text{NH}_2\text{-O}^-$ esté involucrado /Olander, 1927; Barret y Labworth, 1908 y Acree, 1908/.

Los compuestos que tienen más de un grupo carbonilo pueden obviamente reaccionar con más de un equivalente de hidroxilamina. La mejor conocida de este tipo de dioxima son las derivadas de 1,2-dicetonas y aldehídos cetónicos ($\text{R-CO-CO-R}'$). Un ejemplo de tales dioximas es la dimetilglioxima la cual se utiliza como precipitante cuantitativo de níquel y paladio.

Las 1,2-dicetonas reaccionan normalmente con gran facilidad para formar la monoxima: por ejemplo la difenildietanona (Ar-CO-CO-Ar) produce la α -bencilmonoxima rápidamente a 5°C en presencia de hidróxido de sodio concentrado.

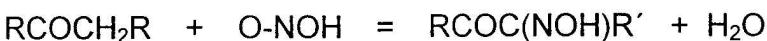
El segundo grupo oxima se introduce con menor facilidad y para obtener la dioxima a partir de la cetona debe ser calentada en solución con un exceso de hidroxilamina.

Las 1,3-dicetonas no dan en general oximas como producto final con hidroxilamina, pero son convertidas por pérdida de dos moléculas de agua en isoxazoles. Similarmente, los ésteres β -cetónicos, tales como el etilacetoacetato, dan isoxazolonas perdiendo una molécula de agua y una de alcohol.



El segundo método general para la preparación de oximas es por reacción de ácido nitroso o uno de sus ésteres sobre compuestos que contienen grupos metil o

metileno reactivos.



Por este método Meyer y Züblin obtuvieron la primera oxima conocida en 1879.

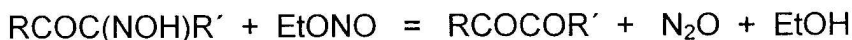
La reacción procede en general con gran facilidad, estando en mayor proporción la forma enólica de la cetona.

Las cetonas que no son 1,3-dicetonas o ésteres β -cetónicos no reaccionan con ácido nitroso con tal facilidad y se hace necesario usar métodos alternativos, donde la cetona reacciona con un éster del ácido en presencia de un catalizador.

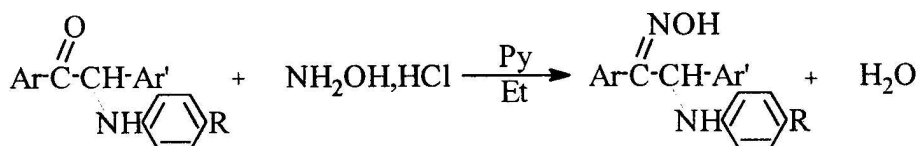
En el primer método el catalizador es el etóxido de sodio y el éster de pentil nitrito se prepara previamente. La cetona y su equivalente de etóxido de sodio son disueltos en etanol y el equivalente de nitroéster adicionado a baja temperatura.

El segundo método es similar excepto que el catalizador es cloruro de hidrógeno. El metil y etil nitrito, los cuales son gases a temperatura ambiente se usan en lugar del pentil éster, su reacción es más rápida; pero menos fácil de controlar.

El exceso de nitroéster debe evitarse debido a que puede reaccionar con la oximino cetona para dar monóxido de dinitrógeno según la reacción. /Sigwick, 1966 /.



La oxima que nos interesa se obtuvo por reacción de una α -aminocetona con clorhidrato de hidroxilamina según.



Las oximas presentan isomería configuracional, por lo que se han desarrollado diferentes estudios con el objetivo de determinar los mismos. En este sentido, la espectroscopía RMN se ha utilizado para identificar estos isómeros. Dependiendo de la orientación del grupo oxima, se obtienen diferentes corrimientos químicos para los sustituyentes adyacentes a este grupo y para protones hidroxílicos. Como el corrimiento químico de los protones hidroxílicos depende de la concentración, el corrimiento de los protones en sustituyentes se ha utilizado en el desarrollo de criterios para diferenciar isómeros en tetracloruro de carbono y cloroformo deuterado

Un corrimiento independiente de la concentración se obtiene en dimetilsulfóxido (DMSO), si la solución contiene menos de 5% de la dioxima /Kleinspehn y col, 1967/. Guetté et al. calcularon teóricamente el corrimiento de los protones hidroxílicos de varias dioximas y cetóximas en DMSO en relación a la polaridad y la configuración de los sustituyentes en el resto de la molécula. Los cálculos son satisfactorios de acuerdo con los datos experimentales /Guetté et al., 1967/.

Los isómeros de las oximas pueden ser cis o trans. La glioxima /Calleri, 1966/ y la dimetilglioxima /Merrit, 1952 y Hamilton, 1961/ han demostrado que tienen configuración trans. La configuración en el quelato metálico, sin embargo, es cis. Los datos de IR de la glioxima concluyen que la misma puede tener configuración trans en solución /Borello, 1957/. Roos /Roos, 1965/, Bossa y Morpurgo /Bossa, 1967/ han realizado cálculos teóricos de los sistemas de electrones π de las configuraciones cis y trans de la dimetilglioxima. Las bandas de absorción en la región del ultravioleta y la fortaleza del oscilador han sido calculados para cada configuración y comparados con los datos experimentales. Los investigadores utilizaron diferentes parámetros para desarrollar los cálculos. Los resultados de Roos/28/ indican que la dimetilglioxima tiene configuración cis, sin embargo, Bossa y Morpurgo opinan que la configuración puede ser trans. La configuración trans es apoyada por un estudio de medidas del dipolo de la dimetilglioxima y otras dioximas en dioxano /Pigenet, 1970/. Egneus determinó el espectro ultravioleta de la etilmetilglioxima y sus aniones con carga 1- y 2- /Egneus, 1968/. Los resultados concuerdan con los cálculos desarrollados por Roos acerca de la configuración cis. El efecto del solvente debe ser importante.

I.6 Antecedentes.

Muchos complejos de metales de transición divalentes con una relación M :L 1 :2 han sido aislados y se ha determinado la estructura por espectrometría de RX para un número de ellos.

Se ha demostrado que el cobre puede formar compuestos complejos con ligandos orgánicos capaces de formar enlaces de coordinación.

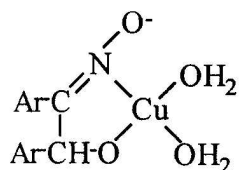
De estos los más conocidos son los formados con las olefinas y con algunos

ligandos que presentan átomos de nitrógeno en su estructura.

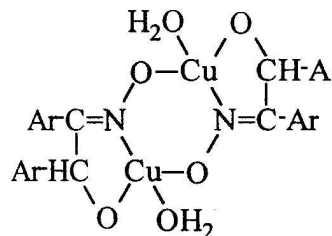
A continuación aparecen algunos trabajos referentes a esta clase de compuestos.

Gringos et al. realizaron un estudio de la síntesis de derivados carbonílicos incluyendo que se forman complejos donde la relación M-L no siempre es 1:1 sino 1:2. /Fariñas, 1985/

Perrin manifiesta que el Cu(II) forma complejos con la oxima de la benzoína con una relación M-L 1:1 y se produce la coordinación de las moléculas de agua según:



Alternativamente si los oxígenos aniónicos son capaces de donar electrones a un segundo átomo de cobre puede producirse una macromolécula tridimensional:



/Perrin, 1964/

Muchos otros investigadores han reportado la formación de diferentes compuestos complejos del cobre con ligandos orgánicos.

Costa et al. encontraron que los compuestos de cobre con fenilo puros pueden ser obtenidos por tratamiento del fenilitio con un ligero exceso de CuBr suspendido en éter y se obtiene el complejo (C₆H₅Cu)₄.C₆H₅Li·3.5Et₂O. Ellos también encontraron que el compuesto libre de reactivo de Grignard no puede ser obtenido por reacción del bromuro de fenilmagnesio con bromuro de cobre (I) y cuando se utiliza como solvente tetrahidrofurano (THF) se obtienen los complejos utilizando la cantidad equimolar o un exceso de reactivo de Grignard.

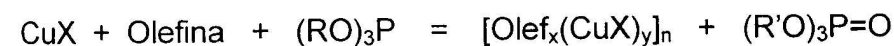
Los complejos son:

$(\text{CuBr})_{2.5} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg} \cdot n\text{THF}$ y $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cu}]_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg} \cdot n\text{THF}$ /Costa, 1968/

Parker et al. encontraron que la reacción de bromuro de cobre (I) con bromuro de etil y propilmagnesio en n-butiléter conduce a la formación de una solución estable cuando el reactivo de Grignard está en exceso. La dilución con n-butiléter conduce a la precipitación de un sólido inestable, presumiblemente un complejo de cobre. Se hace necesario tener altas concentraciones del reactivo de Grignard para estabilizar la solución, indicando la formación del compuesto entre el reactivo de Grignard y el cobre.

Seitz y Modl prepararon un compuesto aromático de cobre y magnesio del tipo Cu_4MgAr_6 , donde Ar es fenil o p-tolueno. Este compuesto presenta una marcada estabilidad térmica y fotolítica y es completamente soluble en solventes orgánicos. /Seitz y Modl, 1972/

Cook y col. han reportado la preparación de complejos olefinicos de Cu(I) por reacción de una sal de cobre con la olefina en presencia de una fosfina según:



donde X=Cl, Br, ClO_4^- , BF_4^- ; R= alquil o fenil; R'=H, alquil o aril; x,y=1; n=?

Por esta vía obtuvieron el complejo $\text{C}_4\text{H}_6(\text{CuCl})_2$, el cual también ha sido preparado por reacción directa de la sal de cobre con butadieno en 1957 /Slade, 1957/ así como los compuestos $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{CuClO}_4$ y $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{CuBF}_4$ los cuales fueron reportados en 1966 /Manahan, 1966/. Estos complejos se diferencian del complejo con CuCl en que contienen dos moléculas de ciclooctadieno por átomo de Cu /Cook, 1969/.

Zelonka y Baird encontraron que el bis-hexafluoracetilacetonatocobre (II), $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, forma aductos estables con di-terbutilnitroxido en una relación 1:1 y también forma complejos lábiles con olefinas. /Zelonka y Baird, 1971/.

Funck y Ortolano examinaron el espectro de RMN para el bis-hexafluoracetilacetonatocobre (II), $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, en solución de hidrocarburo con el

objetivo de buscar información acerca de la forma de enlace de éste, encontraron que el espectro RMN de una solución de un ligando orgánico en presencia de pequeñas cantidades de un metal de transición paramagnético puede dar mucha información concerniente a la naturaleza de la interacción metal-ligando.

La coordinación de un ligando a un metal o ion paramagnético puede conducir a la delocalización del electrón no apareado en los orbitales moleculares del ligando, el resultado es el ensanchamiento y cambio isotrópico de la resonancia protónica del ligando, efectos que son rápidamente atenuados a través de una molécula saturada y por tanto son mayores para protones cercanos a átomos donores. /Funck y Ortolano, 1968/.

Complejos con oximas.

Se conoce que la característica fundamental de los complejos 1 :2 con dioximas es la coordinación de los cuatro átomos de nitrógeno al átomo central.

Normalmente los enlaces metal - nitrógeno se encuentran en el mismo plano y tienen la misma longitud ($1.85-1.96\text{Å}$). Las distancias entre los átomos de oxígeno vecinos (enlace de hidrógeno) en la molécula son cortas ; los valores medidos se encuentran en el rango de $2.33 - 3.03 \text{Å}$ /Dyrssen, 1963/, por otro lado, los enlaces de hidrógeno intramolecular entre los átomos de oxígeno da un incremento de estabilidad al complejo a través de la formación de un anillo, no estando definida la localización del átomo de hidrógeno.

La estructura cristalina del dicloruro de dimetilgloximatocobre(I) fue determinada por Svedung. El átomo de cobre está coordinado por dos átomos de nitrógeno dentro de la molécula y la quinta coordinación se establece por un átomo de cloro en una molécula adyacente. El dímero así formado está unido por dos enlaces cobre-cloro-cobre. La estructura triclinica está definida por la cadena del dímero, el cual está unido por un enlace de hidrógeno intermolecular entre el par de átomos de oxígeno /Svedung, 1967/.

Varias investigaciones han sido desarrolladas sobre la vibración de valencia del grupo hidroxílico y los enlaces de hidrógeno que están presentes en los complejos

conocidos de los metales de transición con dioximas, en los cuales la relación metal ligando es 1:2 /Blinc, 1958; Caton, 1967/.

Para los espectros IR de los complejos en fase sólida y solución Bigotto y colaboradores han realizado la asignación más completa a las vibraciones del anillo quelato /Bigotto, 1970/.

El espectro en la región de $4000-200\text{ cm}^{-1}$ para varios complejos de metales de transición con glioxima y dimetilglioxima en fase sólida fue investigado. La asignación de las bandas se realizó en base a la distribución de energía potencial. Por este método se encontró que las bandas en $2200-2700\text{ cm}^{-1}$ se originan por la vibración correspondiente al grupo O - H - O y que la banda cerca de 1700 cm^{-1} se debe al doblaje del mismo. La vibración asimétrica del C=N se encuentra entre $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ y la simétrica entre $1300-1400\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas muestran un acoplamiento con otras vibraciones, por ejemplo, carbono-carbono. Las vibraciones por debajo de 800 cm^{-1} son asociadas con las vibraciones metal - ligando. Esto es especialmente marcado en la banda cerca de 500 cm^{-1} .

Feigl y Sicher realizaron la determinación cuantitativa de metales y la síntesis de varios complejantes de oximas con cobre /Feigl y Sicher, 1945/.

También se reporta por Jennings /Jennings, 1935/ complejos de oximas con níquel, cobalto y paladio.

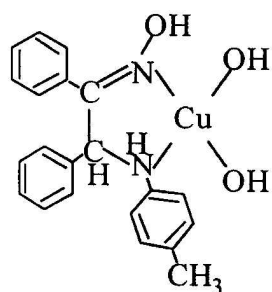
Muchas otras investigaciones se han desarrollado para estudiar las propiedades de complejación de las dioximas. Varios metales de transición forman complejos con estos compuestos. Normalmente el ion metálico está coordinado al grupo C(NOH)-C(NOH) de dos moléculas de dioximas, donde la formación de dos anillos quelatos debe aumentar la estabilidad del complejo.

Ibarra y col. hicieron un análisis de la extracción de cobre con la oxima y la tiosemicarbazona de la desilanilina, debido a que las mismas poseen grupos atómicos que los hacen capaces de actuar como agentes quelatantes influyendo en

la efectividad de la extracción la acidez, la fuerza iónica y la concentración de metal /Ibarra, 1986/.

Rolando y col reportan la síntesis y caracterización espectroscópica de oximas bencénicas y furánicas a partir de α -aminocetonas para su posterior utilización como complejantes. /Rolando, 1988/.

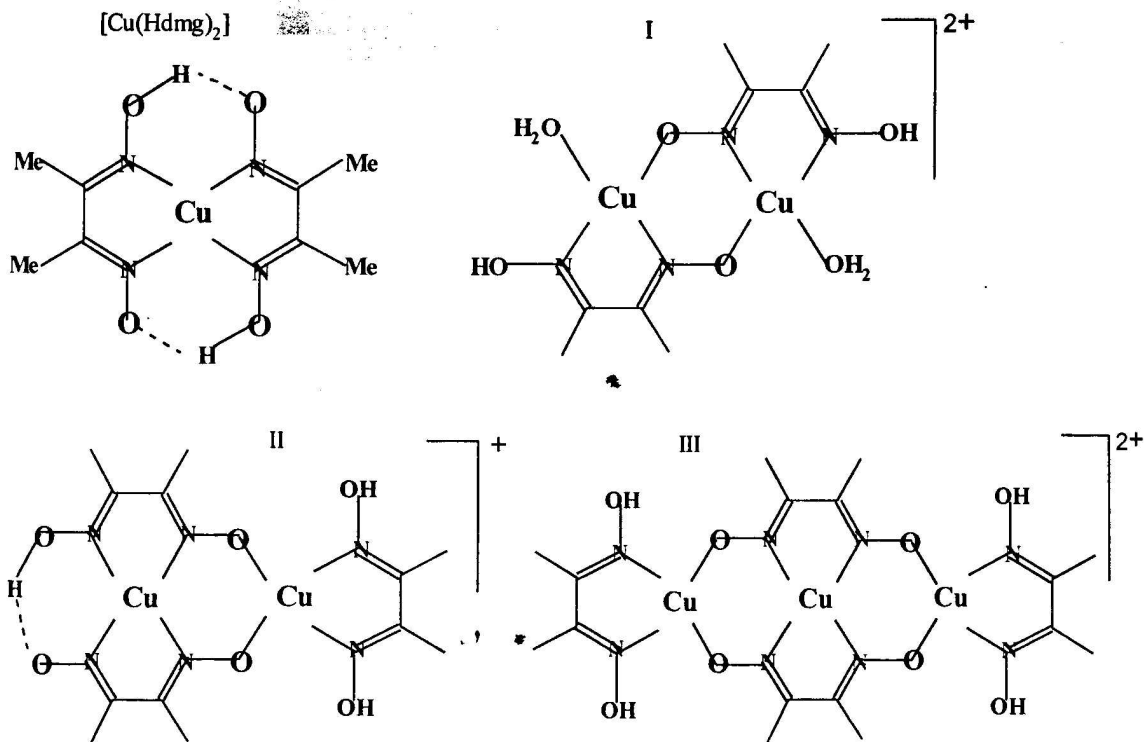
Menéndez en su trabajo de diploma propone para el complejo formado por el cobre con la oxima de la 1,2-difenil-2[(4-metilfenil)amino]etanona la siguiente estructura.



Por otra parte, la estabilidad de las dioximas de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) han sido estudiada potenciométricamente. /Botshkova, 1958 ; Charle, 1954/.

Las estructuras de complejos de dioximas de Co(II), Ni(II) y Cu(II) son muy conocidas por estudios de difracción de rayos X e investigaciones en IR /Frason, 1959 ; Godycki, 1957/ y han sido reportados en la literatura algunos datos relativos a las propiedades magnéticas de los mismos /Willis, 1947/, además se conoce que la susceptibilidad magnética difiere entre la fase sólida y en solución /Harris, 1961/. Suponiendo un corrimiento mesomérico en dirección $Me \rightarrow N \rightarrow O$, el cual disminuye la longitud del enlace N-O, obstruyendo el efecto del enlace π -donor para la formación del enlace de hidrógeno.

Ruiz y col. sintetizaron complejos de Cu(II) con oximas de composición $[Cu_2(Hdmg)_2(H_2dmg)(H_2O)_2][ClO_4]_2 \cdot H_2O$ (I), $[Cu_2(dmg)(Hdmg)(H_2dmg)]ClO_4 \cdot 1.5H_2O$ (II) y $[Cu_3(dmg)_2(H_2dmg)_2][ClO_4]_2 \cdot 2 H_2O$ (III) a partir de un complejo mononuclear utilizado como ligando $[Cu(Hdmg)_2]$ cuyas estructuras son las siguientes:



Para el complejo (I) la estructura que se encontró es la de pirámide cuadrada distorsionada.

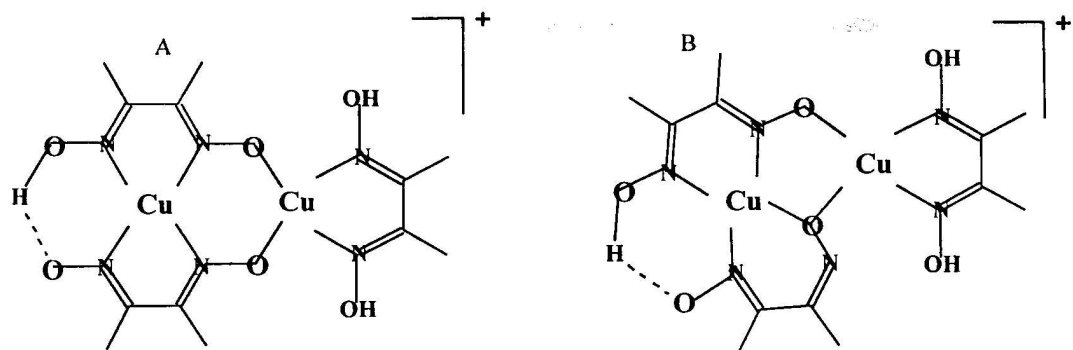
Los mismos autores sintetizaron además tres complejos de Cu(II), también con oximas, de fórmula $[Cu_2(dmg)(Hdmg)(H_2dmg)]Cl \cdot H_2O$ (I),

$[Cu_2(dmg)(Hdmg)(H_2dmg)]ClO_4$ (II) y $[Cu_2(dmg)(Hdmg)(H_2dmg)]_2 SO_4 \cdot 2.5 H_2O$ (III).

En el complejo (III) el cobre se encuentra enlazado por dos grupos oximatos, uno a través de los átomos de oxígeno y nitrógeno y otro solamente por el átomo de oxígeno. La geometría alrededor del átomo de cobre es una pirámide cuadrada distorsionada.

La dependencia de la susceptibilidad magnética de la temperatura revela un fuerte antiferromagnetismo intramolecular entre los átomos de cobre acoplados.

Las estructuras propuestas para este complejo son las siguientes:



Las mismas se obtuvieron variando la metodología experimental. /Ruiz 1993/.

Los autores realizaron además la caracterización espectroscópica de los compuestos obtenidos con el objetivo de determinar su posible estructura, apoyados en los análisis de susceptibilidad magnética.

La resonancia paramagnética electrónica se utiliza para estudiar la coordinación de los complejos metálicos.

Los datos de EPR dan información acerca del carácter iónico y covalente del enlace.

El método es especialmente ventajoso cuando se aplica a complejos de cobre con ligandos que contienen átomos de nitrógeno, porque se obtienen señales para los átomos de nitrógeno y cobre. Schübel y Lutze calcularon los parámetros de EPR para el dicloruro de metil-, dimetil- y bisetilmetilgloximatocobre (I), asumiendo que los complejos son planares. Los datos experimentales fueron obtenidos a 77 y 300 K en etanol y piridina. La influencia del cambio de ligando puede ser observada en el espectro de un complejo con una molécula de dioxima neutra coordinada.

Falk y col. estudiaron la señal EPR del bisdimetilgloximatocobre (II) en diferentes solventes a baja temperatura y a temperatura ambiente. Dyrssen y Hennichs propusieron que en solución acuosa neutra de bisdimetilgloximatocobre (II), dos moléculas de agua se coordinan al complejo y que en el rango de pH alrededor de 10 un protón podría ser eliminado de $[Cu(HA)_2(H_2O)_2]$, los datos de epr confirman que a $pH \cong 10,5$ puede aparecer una nueva especie, probablemente $[Cu(HA)_2(H_2O)]H^-$ (H_2A =dimetilgloxima). Sin embargo, cuando el pH se incrementa hasta cerca de 11,6 los resultados de EPR muestran que el quelato se rompe y que el ion cobre solo se coordina por dos átomos de nitrógeno.

Métodos de análisis y síntesis

Capítulo II

Capítulo II. Métodos de análisis y síntesis.

II.1 Introducción.

Los métodos espectroscópicos se encuentran entre los más útiles para abordar diferentes aspectos relacionados con la estructura molecular y tienen como objetivo el estudio de las interacciones intermoleculares, por ende en espectroscopía se trabaja con las frecuencias de las radiaciones y la cantidad de radiación emitida o absorbida por la muestra.

Al conocer los cambios que experimentan las moléculas en los procesos de absorción o emisión de radiación se pueden utilizar los datos espectroscópicos experimentales para determinar valores de diferentes propiedades moleculares, así como inferir la estructura molecular./Pérez, 1983/.

II.2 Métodos espectroscópicos empleados.

II.2.1 Espectroscopia Infrarroja.

La espectroscopia infrarroja (IR), es un método fundamental para la determinación de las estructuras de las moléculas. A través de ella se pueden evaluar características de los complejos tales como la simetría molecular, tipo de enlace y fortaleza de éste, presencia de unos u otros ligandos en la esfera de coordinación interna, existencia de isómeros de enlace o geométricos, puentes de hidrógeno intramoleculares y otras.

Su utilidad en el campo de los compuestos de coordinación se relaciona con dos aspectos básicos.

En el primero, se trata de descubrir o comprobar la coordinación de los ligandos en la estructura, lo cual se hace comparando los espectros de los ligandos libres con los de los complejos en estudio y los datos de la literatura para casos similares conocidos.

El segundo, consiste en investigar las vibraciones metal-ligando, es decir, el enlace de coordinación; por lo que se puede determinar cuáles especies forman la esfera de coordinación interna y cuáles están fuera de ella en un compuesto de coordinación.

Cuando una especie química se coordina, generalmente se afecta su simetría y la

distribución de su densidad electrónica. Por ello, el número, la posición y la intensidad de algunas bandas en el espectro de la especie coordinada debe ser diferente a lo que muestra el espectro de esa misma especie libre.

La formación de un enlace entre el ligando y el átomo central generalmente modifica considerablemente la densidad electrónica del átomo donante. Este efecto frecuentemente se trasmite a los enlaces con los átomos vecinos en el ligando. En muchas ocasiones, la frecuencia de la vibración de valencia entre el átomo donante y los átomos contiguos se modifica de manera perceptible mediante los registros infrarrojos.

Puede ocurrir, además, que por conjugación electrónica u otros efectos, la modificación de la frecuencia de los modos característicos del ligando se extienda a otros enlaces dentro de la molécula del mismo. Por ejemplo, la modificación en la frecuencia de la vibración de valencia $\nu(\text{C}=\text{S})$ en el ion tiocianato (SCN^-) coordinado por el nitrógeno. En el ion libre esta se encuentra en 742 cm^{-1} , mientras que en los complejos de esta clase se observa alrededor de 820 cm^{-1} .

Otra de las diferencias importantes entre los espectros de los ligandos libres y coordinados es la aparición, en este último caso, de nuevas bandas que no se registran en el espectro del ligando libre.

Una de las causas que motivan que esto ocurra es que los modos de vibración del ligando que son inactivos en el IR, por consideraciones de simetría, se convierten en activos al modificarse dicha simetría producto de la coordinación.

Este es el caso del ion carbonato cuyo modo de vibración de valencia simétrico no es observable en compuestos iónicos como el carbonato de sodio (Na_2CO_3) y sí lo es en los complejos.

Así se puede conocer la posición de tales modos y hacer posible su identificación en los espectros de los complejos.

Otra causa posible de la aparición de un nuevo modo de vibración en el espectro del ligando coordinado es la adición, mediante la formación del enlace coordinado, de un nuevo átomo al grupo molecular.

La última diferencia importante entre el espectro del ligando libre y coordinado es la relacionada con los modos de vibración degenerados.

Estas son vibraciones que tienen la misma energía, pero que ocurren en diferentes direcciones del espacio. /Cao, 1978; Pérez, 1983/. Además, como consecuencia de la coordinación se afectan los modos de vibración debido a que la formación del complejo produce una disminución en la simetría del ligando y una variación en la densidad electrónica de los átomos individuales del mismo y por ende de sus ordenes de enlace y modos de vibración. Por otro lado, la formación del anillo quelato puede causar una conjugación en la densidad electrónica del ligando. Estos factores, lógicamente, producen variaciones en los espectros vibracionales del ligando, lo cual brinda una valiosa información sobre la estructura y características de la coordinación en el complejo.

Cuando un ligando se coordina a un metal la densidad electrónica del átomo donante disminuye, y mientras más fuerte sea dicha coordinación mayor será la disminución de la densidad electrónica del átomo donante. Sin embargo, cuando además del enlace σ -dativo ligando-metal tiene lugar un enlace π -dativo metal-ligando, ocurren dos efectos que influyen en sentidos contrarios sobre la densidad electrónica del átomo donante del ligando.

El enlace π metal-ligando puede igualmente afectar la conjugación electrónica del anillo quelato. Según el caso, la coordinación del ligando puede producir una disminución o un aumento de la frecuencia de las vibraciones de valencia respecto a un estado libre. Por otro lado las variaciones en las frecuencias de las vibraciones deformacionales generalmente ocurren en sentido contrario a las variaciones que tienen lugar en las frecuencias de las vibraciones de valencia.

Como producto de la coordinación ocurre una disminución de la simetría del ligando, los modos de vibración degenerados generalmente dejan de serlos, o sea, se desdoblan. Por ello, el número de bandas que aparecen en un compuesto de coordinación es mayor que el del espectro del correspondiente ligando libre y generalmente en el espectro IR del complejo las bandas desdobladas aparecen a uno y otro lado de la posición correspondiente al ligando libre./Cao, 1978/

II.2.2 Espectroscopía RMN.

Otro de los métodos espectroscópicos de importancia es la Resonancia Magnética Nuclear, la cual es uno de los métodos químico-físico más modernos de investigación y puede considerarse como uno de los métodos más perspectivas, debido a que el estudio de núcleos atómicos que poseen momento magnético permite dilucidar las estructuras de los compuestos de coordinación.

El núcleo de un átomo está rodeado por electrones, con los cuales ejerce interacciones magnéticas. Dichas interacciones dependen de la naturaleza de los electrones, o sea, si son *s* o *p*. En su esencia, el origen de estas interacciones es el mismo que el del diamagnetismo y son, por lo tanto, una propiedad común para todas las sustancias que contengan electrones libres.

El campo magnético externo induce diamagnetismo en la nube electrónica que rodea al núcleo. El diamagnetismo disminuye la intensidad del campo magnético externo sobre el núcleo en el caso de un enlace σ y lo incrementa en el caso de un enlace π . El apantallamiento de los electrones *s* se denomina "apantallamiento diamagnético" o blindaje; mientras que el que originan los electrones *p*, "apantallamiento paramagnético" o desblindaje. Dado que los apantallamientos que ejercen los electrones sobre el núcleo, dependen de la naturaleza química del compuesto que contiene al referido núcleo, es de esperar que el mismo posea diferentes frecuencias de resonancia, para los diferentes "alrededores" químicos. Esta variación de la frecuencia de resonancia, en dependencia de la estructura química es denominada "corrimiento o desplazamiento químico". /Cao, 1978; Pérez, 1983/

II.2.2.1 Factores que influyen en la constante de blindaje.

En general el corrimiento químico se origina en el blindaje variable de los núcleos debido al diferente entorno electrónico. De forma aproximada podemos plantear que la constante de blindaje depende de diferentes términos que actúan de forma cuasiaditiva.

$$\Delta\sigma = \Delta(\sigma_{CDL} + \sigma_{CPL} + \sigma_A + \sigma_{CI} + \sigma_S)$$

Estos efectos están subdivididos en tres tipos:

Efectos atómicos.

Efectos intramoleculares.

Efectos intermoleculares.

Efectos atómicos.

Los efectos atómicos incluyen a las corrientes diamagnéticas locales, las cuales se originan en el blindaje producido sobre el núcleo por la circulación de la nube electrónica atómica que lo rodea bajo la acción del campo magnético.

Este término, blindante, es el único presente cuando la molécula es monoatómica y no presenta electrones desapareados. Su valor depende de la densidad electrónica local.

Todo factor que incremente la densidad electrónica local (efectos de carga, dipolos eléctricos, hibridación, efectos electrónicos de sustituyentes y otros) eleva la magnitud de las corrientes diamagnéticas locales y por tanto genera un efecto blindante. (Disminuye el valor del corrimiento químico, δ).

Las corrientes paramagnéticas locales es otro de los factores que influye en la constante de blindaje, las mismas, dependen de la pérdida de simetría esférica de las distribuciones electrónicas alrededor del núcleo.

Su efecto es despreciable en RMN- H^1 . En núcleos pesados es importante y puede resultar dominante en las variaciones de la constante de blindaje de un entorno a otro.

Efectos intramoleculares.

Dentro de los efectos intramoleculares se encuentran los correspondientes a la anisotropía magnética de enlaces y grupos atómicos, la cual depende fuertemente de la geometría molecular.

La predicción y evaluación de este efecto es difícil y son efectos de corto alcance y

de signo variable.

Otro de los aspectos que se encuentra enmarcado dentro de los efectos intramoleculares es el relacionado con las corrientes de anillos o interatómicas, las cuales se presentan en moléculas que contienen estructuras cíclicas con elevada anisotropía de sus distribuciones electrónicas, por ejemplo en compuestos aromáticos.

Este efecto solo está presente en sistemas aromáticos o pseudo-aromáticos. Puede evaluarse por modelos aproximados.

Efectos Intermoleculares.

El efecto de solvente es el único efecto intermolecular que influye en la constante de blindaje.

En general estos efectos son moderados si no hay interacciones específicas. En presencia de enlaces de hidrógeno (H) pueden llegar a ser importantes en especial para los protones activos.

La constante de blindaje para los núcleos de ^{13}C se puede considerar de forma análoga a la correspondiente a los protones.

$$\Delta\sigma = \Delta(\sigma_{\text{CDL}} + \sigma_{\text{CPL}} + \sigma_{\text{Anis}} + \sigma_{\text{S}})$$

En este caso σ_{Anis} corresponde al efecto de las circulaciones anisotrópicas de los electrones de la molécula sobre el blindaje del núcleo evaluado. /Pérez, 1983/.

II.3 Análisis de susceptibilidad magnética.

La susceptibilidad magnética determinada experimentalmente es una medida de la acción resultante de las propiedades diamagnéticas y paramagnéticas de la sustancia. Por ello, para obtener el valor de la susceptibilidad paramagnética molar es necesario sumarle al valor de la susceptibilidad magnética experimental el de la susceptibilidad diamagnética. Esta última se calcula a partir de valores tabulados para cada átomo o ion constituyente, así como para los enlaces que refuerzan el paramagnetismo.

Si una sustancia es introducida en un campo magnético externo de magnitud H_0 , la inducción magnética estará dada por $B = H_0 + H^*$ donde B corresponde a la inducción magnética y H^* a la intensidad del campo magnético generado.

Si dividimos por H_0 la expresión anterior, obtenemos:

$$B/H_0 = 1 + H^*/H_0$$

Donde B/H_0 es la permeabilidad magnética.

El término H^*/H_0 es proporcional a la susceptibilidad magnética por unidad de volumen.

La susceptibilidad magnética molar estará determinada por:

$$\chi_m = \chi_{\text{paramagnética}} + \chi_{\text{diamagnética}}$$

$$\text{Por tanto } \chi_{\text{paramagnética}} = \chi_m - \chi_{\text{diamagnética}}$$

A partir de la susceptibilidad paramagnética se calcula el momento magnético efectivo M_{eff} el cual puede determinarse según:

$M_{\text{eff}} = (3kT/NB^2 \chi_m)^{1/2}$, donde k es la constante de Boltzmann, B magnetones de Bohr (MB) y N es el número de Avogadro.

$$MB = 9,274 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{A.}$$

$$M_{\text{eff}} = 2,84(\chi_m T)^{1/2}$$

La susceptibilidad de las sustancias diamagnéticas es negativa debido a que las líneas de fuerza del dipolo inducido cancelan las líneas de fuerza del campo magnético aplicado; las sustancias paramagnéticas tienen susceptibilidades positivas.

Para medir la misma existen varios métodos, dependiendo de la magnitud de la fuerza que se ejerza sobre el cuerpo cuando se coloca en un campo magnético no homogéneo. /Cotton, 1976; Delgado, 1983/.

Por lo general se discute en términos de susceptibilidad magnética molar (χ_m).

Cuando la susceptibilidad magnética molar se obtiene a partir de medidas de la susceptibilidad volumétrica, es posible corregir esta por la contribución diamagnética, lo cual es más exacto para arribar a conclusiones en cuanto a la estructura electrónica.

Para el cálculo de la susceptibilidad diamagnética se parte del conocimiento de la

fórmula global del compuesto y se realizan las correcciones según el diamagnetismo de cada átomo o grupo.

Las correcciones diamagnéticas para el complejo en estudio son las siguientes :

C =6 ; H=2,93 ; N=5,57 ; O=4,61 ; Cu=12,8 ; C=N-R=-8,2 y C(Anillo)=-0,24.

El cálculo del momento magnético efectivo se realizó teniendo en cuenta la

fórmula $C_{42}H_{38}N_4O_2Cu$ según:

$$X=1,585 \cdot 10^{-4} \quad T=294,5 \text{ K}$$

$$C=42 \cdot 6 \cdot 10^{-6} = 252 \cdot 10^{-6}$$

$$H=38 \cdot 2,93 \cdot 10^{-6} = 111,34 \cdot 10^{-6}$$

$$N=4 \cdot 5,57 \cdot 10^{-6} = 22,28 \cdot 10^{-6}$$

$$O=2 \cdot 4,6 \cdot 10^{-6} = 9,2 \cdot 10^{-6}$$

$$C(\text{Ar})=36 \cdot (-0,24) \cdot 10^{-6} = -8,64 \cdot 10^{-6}$$

$$C=N-R = 2 \cdot (-8,2) \cdot 10^{-6} = -16,4 \cdot 10^{-6}$$

$$X_D = 383,3 \cdot 10^{-6} \text{ G}$$

$$X_P = 0,0005418 \text{ G}$$

$$\mu = 2,84(5,418 \cdot 10^{-4} \cdot 294,5)^{1/2} = 1,13 \text{ MB.}$$

II.4 Absorción Atómica.

La absorción atómica es un método cuantitativo para la determinación de una gran variedad de metales en solución.

Su principio está en la utilización de una longitud de onda específica para cada elemento, el cual es excitado por medio de una llama. El elemento absorbe la luz emitida y por medio de un detector se puede conocer la cantidad de radiación absorbida, la cual da una medida de la concentración del elemento en solución.

II.5 Parte experimental.

II.5.1 Equipos y reactivos.

Balón de destilación de 25 mL y 50 mL.

Equipo de calentamiento a reflujo.

Benzoína. **Reachim.**

p-toluidina. **Reachim.**

Dimetilformamida. **Reachim.**

Etol. **BDH.**

Clorhidrato de hidroxilamina. **BDH.**

Piridina. **Fluka.**

NH₄OH. **Fluka.**

NH₄Cl. **Reachim.**

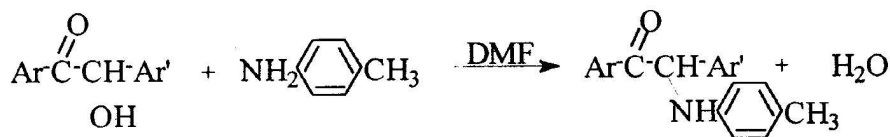
HCl. **Merck.**

Acetato de Cobre (II). **Reachim.**

II.5.2 Metodología de síntesis.

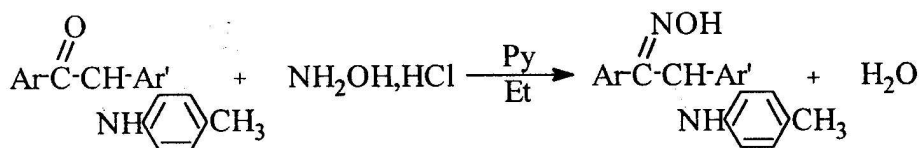
Síntesis de 1,2-difenil-2-(4-metilfenilamino) etanona.

En un balón de 50 mL se adicionan 6 g de benzoína, 3,3 g de p-toluidina y 2,3 mL de dimetilformamida. Dicha mezcla se calienta a reflujo bajo presión atmosférica por intervalo de 4 h. Se deja enfriar a temperatura ambiente y luego de recrystalizar de etanol se obtienen cristales amarillos de Tf=147-150 °C y rendimiento de 72 %.



Síntesis de 1,2-difenil-2-(4-metilfenilamino) etanoxima.

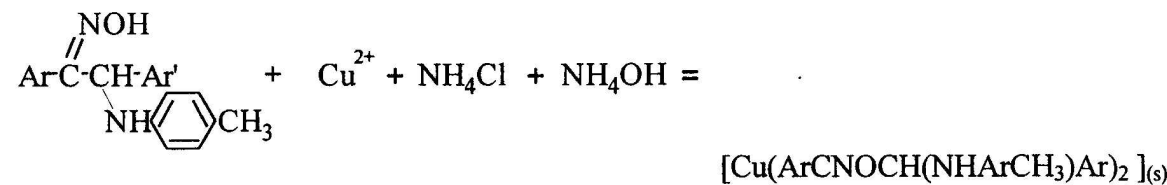
Se mezclan en balón de 25 mL 3g de la α-aminocetona, 3 g de clorhidrato de hidroxilamina, 3.5 mL de piridina y 7 mL de etanol absoluto. La mezcla se refluja bajo presión atmosférica durante 2 h a 90 °C. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se vierte sobre hielo dejándose en reposo durante 24 h. Se recrystaliza de una mezcla etanol/agua obteniéndose un sólido blanco de Tf=118-121°C. Rendimiento de 63 %.



Síntesis del complejo de cobre con 1,2-difenil-2-(4-metilfenilamino) etanoxima.

Se toma una mezcla compuesta por 2 g de la sal de cobre y 2,5 g de cloruro de amonio, se disuelven en 100 mL de agua destilada y se añade 10 mL de solución amoniacal acuosa de concentración 3 mol/L. Luego se toma 1 g de la α-oxima y se disuelve en 50 mL de etanol, la cual se añade lentamente y con agitación a la

solución anterior. Rápidamente aparece un precipitado que se deja reposar durante 10-15 min. Se filtra a vacío y se lava con agua caliente y con una solución hidroalcohólica al 30 % a 60 °C obteniéndose un sólido de color verde.



Las técnicas utilizadas en la síntesis son las planteadas por Menéndez. /Menéndez 1995/.

Determinación del contenido de cobre en el compuesto sintetizado.

Se toma una muestra del compuesto y se calcina a 550°C durante 1 h. Luego se disuelven las cenizas en ácido clorhídrico (1:1) y se lleva a un matraz de 250 mL, partir del cual se realizan las diluciones necesarias hasta obtener concentraciones entre 1 y 4 mg/L.

Para determinar el contenido de metal se realiza una curva de calibración con patrones de 1, 2, 3 y 4 mg/L de concentración, a continuación se determina la concentración del metal por interpolación. El análisis se desarrolló en un equipo de absorción atómica Philips SP9 de la firma Pye Unicam.

Las condiciones de registro son las siguientes:

Longitud de onda: 324,8 nm.

Paso de banda: 0.5 mm

Altura del quemador: 4 cm

Corriente de lámpara: 5 mA.

Llama aire - acetileno estequiométrica.

Aire 30 lb; acetileno 1 – 1.5 L/min.

Los espectros infrarrojos utilizados en la caracterización fueron realizados en un espectrofotómetro 1750 FTIR de la Perkin-Elmer en pastillas de KBr.

El análisis de susceptibilidad magnética se realizó en un susceptómetro de péndulo AZTEC DSM8 con un electroimán Brüker BE15 operando a 1,8 T.

Capítulo III. Análisis de Resultados.

La α -aminocetona sintetizada, así como su correspondiente oxima tienen temperaturas de fusión acorde con lo planteado en la literatura./Fariñas, 1985/

Los espectros IR muestran las bandas características para este tipo de compuestos. El análisis de dichos espectros se limitará a aquellas bandas que son de interés para la determinación de la posible estructura del complejo formado por el cobre con la oxima. Estas bandas son las correspondientes a la vibración de valencia del oscilador NH, la vibración de valencia del OH, la vibración de valencia del grupo $\text{C}=\text{N}$; así como la deformación en el plano y fuera del plano del -NH .

La posición de dichas bandas se recoge en la tabla No.1, tanto para el ligando libre (Compuesto II) como para el compuesto en estudio (Compuesto III).

En la posición de 3460 cm^{-1} aparece la banda correspondiente a la vibración del grupo NH (νNH) de la oxima y en 3400 cm^{-1} la correspondiente al complejo. Ello confirma que en el compuesto complejo al producirse una disminución de la constante de fuerza del oscilador NH, que provoca una disminución aunque pequeña, pero si apreciable del número de onda, es posible la coordinación por el nitrógeno del grupo amino.

Al analizar la banda de deformación en el plano del grupo -NH se observa un aumento de intensidad de dicha banda correspondiente al complejo respecto al ligando libre, aunque la posición queda prácticamente invariable pues se encuentra la misma para el ligando en $1515,4\text{ cm}^{-1}$ y en el complejo en $1513,3\text{ cm}^{-1}$. Esto nos sirve como segundo criterio para confirmar la formación del compuesto quelato, pues el efecto de la coordinación sobre la frecuencia del oscilador en cuestión se invierte cuando estamos en presencia de deformaciones tanto en el plano como fuera del plano.

Hay que destacar que las intensidades no las referimos a valores de 100 % T que caracterizan a ambas bandas, tanto en el ligando libre como en el complejo pues entonces no apreciaríamos el efecto, simplemente nos referimos a las intensidades relativas a otras bandas cercanas coincidentes en posición en ambos compuestos.

Para detectar si existen posibilidades de coordinación por el nitrógeno de la oxima se

hace imprescindible la comparación de las bandas correspondientes al grupo imínico (C=N) en ambos compuestos, es decir, en el ligando libre y en el complejo.

En el ligando libre esta vibración aparece en $1611,8 \text{ cm}^{-1}$ y en el complejo en 1611 cm^{-1} . Este hecho experimental hace pensar que al no haber cambios apreciables en la posición de dicha banda, el nitrógeno del grupo en cuestión no se afecta por ninguna acción externa que afecte su constante de fuerza.

Se conoce que el cobre debe coordinar con átomos fuertemente donores de electrones como el nitrógeno y el oxígeno.

Al descartar la posibilidad de una posible coordinación a través del nitrógeno de la oxima, queda la posibilidad de aceptar que se produzca por el átomo de oxígeno, aunque el espectro IR de ambos compuestos así no lo evidencien, pues se hace imposible la detección de la posición del máximo de la banda correspondiente a la vibración de valencia del grupo OH (νOH) debido al gran coeficiente de absorción, no obstante, las mismas se presentan anchas y en la región de las frecuencias para los grupos OH asociados.

Si se observan ambos espectros, (II y III) la vibración de valencia correspondiente al grupo OH (νOH) del ligando libre aparece intensa y muy ancha, sin embargo, la correspondiente a la del complejo pierde apreciablemente la intensidad, es decir, puede considerarse el hecho de la no existencia de un grupo OH sino el hecho de la existencia de un enlace por puente de hidrógeno del tipo O...H-N, lo cual solo puede corroborarse por medidas de las distancias internucleares a través de estudios por difracción de rayos X. Otra posible respuesta a la interrogante anterior podría ser que a causa de la disminución del momento dipolo del oscilador OH producto de la coordinación disminuye apreciablemente la intensidad si tenemos en cuenta que el momento dipolo se encuentra en función de la diferencia de cargas parciales entre los átomos enlazados y que la intensidad en los espectros IR está dada por la variación del momento dipolo durante la vibración.

Espectros RMN.

La atribución de las señales y consecuentemente la definición de la posición de los protones se realizó en base a los cálculos de los corrimientos químicos empleando

las ecuaciones y tablas correspondientes./Pérez, 1983/.

Las señales de mayor importancia en el espectros RMN¹H de la α -aminocetona son las correspondientes a los hidrógenos en posición orto con respecto al grupo carbonilo, debido al efecto desblindante de dicho grupo.

Al comparar este espectro con el del complejo se evidencia coincidencia en las posiciones relativas a los protones alifáticos (CH₃- y CH-), sin embargo las señales correspondientes a los protones aromáticos varían en posición.

Es de destacar que el espectro correspondiente al complejo no es un espectro de primer orden, por lo que se hace difícil su total interpretación.

Como se observa la influencia del grupo imínico de la oxima provoca un cierto desblindaje, lo que hace sean aún mayores los corrimientos químicos debido a la disminución de la corriente diamagnética local; las señales por encima de 6 ppm cambian radicalmente, se observa en el complejo un recogimiento o agrupamiento de las señales, corrimiento de Knight, tal fenómeno puede deberse al efecto del cobre sobre los ligandos, provocando variaciones en la constante de blindaje debido a corrientes de anillo.

Este comportamiento confirma la hipótesis de la formación del complejo de cobre. El ion cobre, paramagnético, producto del fuerte campo magnético que origina sobre los núcleos que lo rodean acelera el traspaso de energía del sistema de spines nucleares en resonancia al retículo y por ello el tiempo de relajación de los núcleos disminuye considerablemente.

Los corrimientos químicos tanto de los espectros RMN¹H como ¹³C aparecen en los anexos.

Propiedades magnéticas.

Cuando se analiza la tabla correspondiente a las propiedades magnéticas se evidencia la presencia de un compuesto paramagnético debido a los valores positivos obtenidos para la susceptibilidad magnética.

Con el objetivo de corroborar la presencia de electrones desapareados a causa del ion Cu(II) se determinó el momento magnético efectivo, el cual resultó ser 1,177 MB

a 294,11 K. Se conoce, que el momento magnético de una sustancia paramagnética está dado por la suma vectorial de los momentos orbital (L) y de spin (s) de los electrones desapareados, pudiendo ser por lo tanto, las interacciones posibles, spin-spin, orbital-orbital y spin-orbital. Los tipos de interacciones que tengan lugar en una molécula dependen del grado de desdoblamiento multiplete del átomo que tenga el electrón desapareado. Un gran desdoblamiento multiplete ocurre cuando los electrones desapareados se encuentran bien apantallados y si la diferencia de energías entre el estado base y el excitado es mayor que KT . Bajo tales condiciones la interacción spin-orbital es apreciable. En estos casos, el momento magnético efectivo viene dado por la relación de Russell-Saunders. $M_{eff} = g[j(j+1)]^{1/2}$ donde j es el momento angular total o espectroscópico, g un factor de desdoblamiento de Lande, s momento de spin y L el momento orbital.

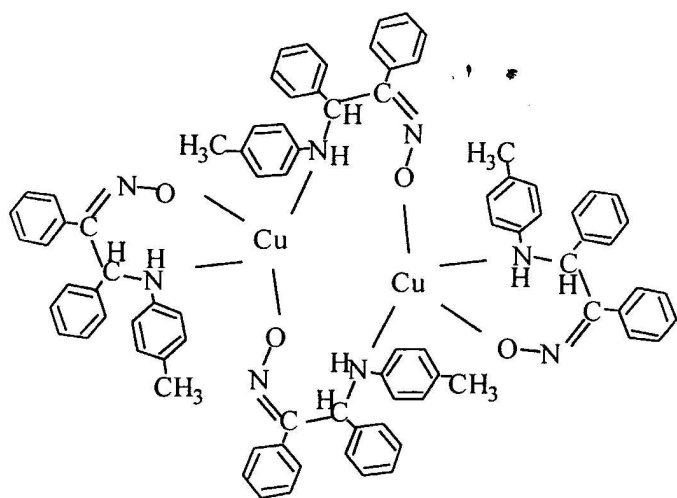
Cuando no existe un gran desdoblamiento multiplete, la ecuación anterior se simplifica ya que no tiene lugar la interacción spin-orbital. En sistemas químicos al estado cristalino, líquido o en solución, los iones vecinos ejercen fuertes interacciones entre ellos. Si éstas son tan fuertes que no es posible orientar el momento angular orbital por la acción de un campo magnético aplicado, la contribución del momento orbital al momento magnético desaparece, entonces se dice que está "congelado". En el caso de los iones simples de la serie corta de los metales de transición, en la que los electrones desapareados se encuentran próximos a la superficie y no están sometidos a un efecto de pantalla que los proteja de la acción de los iones vecinos, se encuentra también que la contribución del momento orbital al momento magnético desaparece casi por completo.

En los casos en que no ocurre una contribución del momento orbital la expresión se simplifica a $M_{eff}=[n(n+2)]^{1/2}$ donde n es el número de electrones desapareados que presenta la molécula; $s=n/2$. De esta forma se pudo calcular el número de electrones libres presente en el complejo, el cual resultó ser 0,94, lo cual se corresponde con un electrón desapareado.

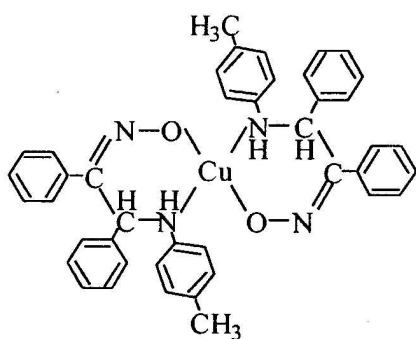
El valor del momento magnético derivado de observaciones para compuestos complejos de $Cu(II)$ oscila entre 1,8 y 2,2 MB y el calculado es de 1,73. Sin embargo, se observa para el complejo en estudio una disminución en dicho valor. Con estos

resultados se puede pensar que el compuesto de estudio corresponda a un dímero (Ver estructura No.I), pues la formación del mismo puede provocar dicha disminución si consideramos la interacción metal-metal. Según algunas referencias bibliográficas revisadas /Reck, 1979/, los autores evidencian la formación de dichos dímeros por los valores del momento magnético efectivo semejantes a los nuestros. En nuestra opinión y teniendo en cuenta que no se poseen datos de la celda por difracción de rayos X, no es posible asegurar su presencia, sino plantear solamente la posibilidad de que se haya formado, de no formarse el dímero es de esperar una estructura como la señalada con el número II.

Estructura No.I



Estructura No.II



Las estructuras anteriores se plantean teniendo en cuenta el contenido de cobre presente en la muestra de 9,07 % determinado por el método señalado, el mismo está cerca del valor teórico calculado para una relación metal ligando 1:2 (Ver Tabla No.6).



CONCLUSIONES.

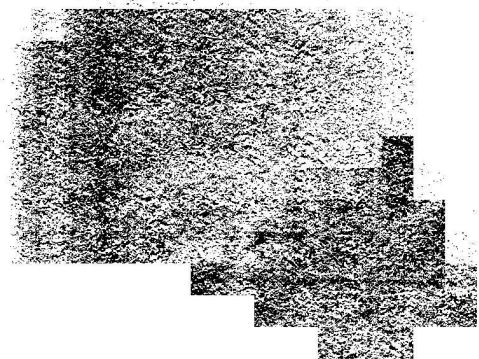
Luego de ser analizados los resultados obtenidos podemos concluir que:

1. El compuesto complejo de cobre con la oxima de la 1,2-difenil-2-[(4-metilfenil)-amino]etanona posee una relación metal ligando de 1:2.
2. De las propiedades magnéticas se deriva la posible formación de un dímero.
3. En el complejo formado el cobre se encuentra enlazado con el ligando a través del átomo de oxígeno del grupo OH de la oxima y el nitrógeno del grupo NH, no descartándose la posible presencia de un enlace por puente de hidrógeno.
4. Con ayuda de las técnicas espectroscópicas IR y RMN se pueden establecer conclusiones con respecto a la estructura del complejo.

RECOMENDACIONES

Se recomienda para la mayor exactitud de los resultados obtenidos realizar:

1. Análisis por DRX con el objetivo de hacer estudio cristalográfico y determinar la geometría del complejo, parámetros estructurales y otros.
2. Análisis por espectroscopía de masas con vistas a confirmar la estructura del complejo.
3. Desarrollar cálculos mecánico-cuánticos con el objetivo de conocer la energía de estabilización del complejo y otros parámetros de interés.



BIBLIOGRAFIA

1. Acree, S.F. *Amer. Chem. J.*, 1908, 39, 300.
2. Alba, R; Ballester, L; M.Casals. *Revista Cubana de Química*. Vol.VIII. No.2.
3. Alcaide, B. et. al. *J. Chem Soc. Perking Trans*, V.2 No.11, 1983
4. Alper, H; S. Amaratunga. *Tetrahedron Lett.* V.22, No.39, 1981.
5. Aróstegui, J.M.: Metodología del conocimiento científico. Editorial C
Sociales. Ciudad de la Habana, 1978.
6. Arthur, L. Allan, R. *J. Org. Chem.* 6, 384, 1941.
7. Au, O; V. Tofeenko. *Revista de Ciencias Químicas*. V.II, No.3, 1986.
8. Babko, A.K. et. al. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1969, 14, 65.
9. Baici, A.; Camus, A. and G.Pellizer: H^1 -NMR spectra of arylcopper (I) compounds. *J. Organometal. Chem.* XXVI (3) 1971.
10. Banner, W.A. Química orgánica básica. Ed. Alhambra, S.A. Madrid, 1971.
11. Bark, L.S.; Brandon, D. *Talanta*, 1969, 16, 497.
12. Barret, E.; Labworth, A. *J. Chem. Soc.* 1908, 93, 85.
13. Bigotto, A. et. al. *Spectrochim. Acta.* 1970, 26A, 1939.
14. Bigotto, A. et. al. *Spectrochim. Acta.* 1971, 27A, 1656.
15. Blinc, R.; Hadži, D. *J. Chem. Soc.* 1958, 4536.
16. Borello, E.; Colombo, M. *Gazz. Chim. Ital.* 1957, 87, 615.
17. Bossa, M. Morpungo, G. *Ric. Sci.* 1967, 37, 1131.
18. Botshkova, V.M. ; V.M.Peshkova. *Zhur. Neorg. Khim.* 1958, 3, 1131.
19. Brownlee, R.; A. Katritzky; R. Thompson. *J. Am. Chem. Soc.*; 87, 3260, 1945.
20. Burakevich, A.M et. Al. *J. Org. Chem*, 1971, 36, 1.
21. Burgen, K. ; Ruff, I. *Talanta*. 1963, 10, 329.
22. Calleri, M; Ferraris, G.; Viterbo, D. *Acta. Cryst.* 1966, 20, 73.
23. Camus, A.; N. Marsich.: Autoxidation of arylcopper (I) compounds. *J. Organometal. Chem.* XXXVI (2) 1972.
24. Cao Vazquez, R. Métodos espectroscópicos y magnéticos en Química Inorgánica. Pueblo y Educación. Ciudad Habana. 1978
25. Cao Vazquez, R. Química de los compuestos de coordinación. Pueblo y Educación. Ciudad Habana. 1978

26. Cao Vazquez, R. *Compuestos de coordinación*. Pueblo y Educación. Ciudad Habana. 1978.
27. Caton, J.E.; Banks, C.V. *Inorg. Chem.* 967, 6, 1670.
28. Charle, R.G. ; H.Frieser. *Analyt. Chem. Acta.* 1954, 11, 101.
29. Cook, B.M. et al.: A new route to olefin complexes of copper (I) compounds. *J. Organometal. Chem.* XIX (2) 1969.
30. Costa et al *J. Organometal. Chem.* XXVI (3) 1971.
31. Cotton, F.A.; G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. Edición Revolucionaria. Instituto del Libro. La Habana. Cuba. 1976.
32. Curtman, L.J. *Análisis Químico Cualitativo*. La Habana. Edición Revolucionaria. 1966
33. Delgado, R. *Magnetometría*. Editorial Pueblo y Educación. La Habana. 1983.
34. Dietmar, S.; Bruce, K. *Annual Survey of Organometallic Chemistry*. Amsterdam. Elsevier Publisher Co. 1966.
35. Dyrssen, D.; Hennichs, M. *Acta Chem. Scand.* 1961, 15, 47.
36. Egneus, B. Investigations of dioximes and their metal complexes. A survey of the literature since 1963. *Talanta*, 1972, 19, 1387.
37. Egneus, B. *Anal. Chim. Acta.* 1968, 43, 53.
38. Emeleus, H. *Aspectos Modernos de la Química Inorgánica*. Barcelona. Manuel Marín. 1956.
39. Fariñas, M. Trabajo de Diploma. Universidad de Oriente. 1985.
40. Feigl, F. Sicher, G.O. *Ber.* 58, 2294, 1945
41. Ferraro, J.R. et al.: Copper binding to bilirubin as determined by FT-IR and EPR Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. Vol 50 (7) 1996.
42. Fieser, L.F.; M. Fieser. *Química Orgánica Superior*. Ediciones Grijalbo, S.A. Barcelona-Mexico, D.F. Primera Edición. 1966
43. Frason, E et al. *Acta Cryst.* 1959, 12, 201. Godycki, L.E. ; Rundle, R.E. *Acta Cryst.* 1957, 6, 487.
44. Frederike, F. *Brit.* 1, 765, 1957
45. Funck, L.L. ; Ortolano, T.R. *Inorg. Chem.* 7, 567, 1968.
46. Geinsbug, D. Concerning Amines their properties, preparation and reactions.

Pergamon Press. Oxford.1967.

- 47.Gray, H.G.:Molecular orbital theory for transition metal complexes. *J. Chem. Educ.* 41 (1) 1964.
- 48.Guetté, J.P.; Armand, J.; Lacombe, L. *Comp. Rend. Ser. C.* 1967, 264, 1509.
- 49.Hamilton, W.C. *Acta Cryst.* 1961, 14, 95.
- 50.Harris, C.M. et al. *Austr.J.Chem.* 1961, 14, 420.
- 51.Heslop, R.B; Robinson, P.L.: Química Inorgánica. Editorial Alhambra, S.A. Madrid México, 1961.
- 52.Ibarra, J.A. et al. *Revista Cubana de Química* Vol. II No.4, 1986
- 53.Jean, M. Pierre, R. *Soc. Chem. France.* 603, 1954
- 54.Jennings, J.S. *J. Chem. Soc. Part I.* 818, 1935
- 55.Jorgensen, C.K. Absorption Spectra and Chemical Bonding in complexes. Pergamon Press, Oxford, 1962.
- 56.Jukes, A.E; Dua, S.S. and H.Gilman. Reactions of (polyhaloaryl)copper compounds with aryl, alkyl and allyl halides. *J. Organometal. Chem.* XXIV (3) 1970.
- 57.Katritzky, A.R; N.K. Ponshe. *Tetrahedron Lett.* V.22, No.13, 1981.
- 58.Kleinspehn, G.G.; Jung, J.A.; Studniarz, S.A. *J. Org. Chem.* 1967, 32, 460.
- 59.Lane, C.F.:The reaction between trialkylboranes and copper (II) salts. An unusual electron-transfer oxidation-reduction. *J. Organometal. Chem.* XXXI (3) 1971.
- 60.Lewis, J. Modern coordination chemistry, principles and methods. Edited by J.Lewis and R.G.Wilkins. New York. Interscience Publisher. 1960.
- 61.Lutz, R.E.;Baker, J.W. *J. Org. Chem.* 81, 49, 1956.
- 62.Manahan, S.E. *Inorg.Chem.* 5, 2063, 1966
- 63.Menéndez, W. Trabajo de Diploma. Universidad de Oriente. 1995.
- 64.Merrit, L.L.; Laterman, E. *Acta Cryst.* 1952, 5, 811.
- 65.Miller, V. *Ber. Dentsh, Chem. Ges*, 29,1736
- 66.Morrison, R.T.; R.N.Boyd. Organic Chemistry. Edición Revolucionaria. Instituto del Libro. Tomado de la edición de 1970.
- 67.Mottana, A.; Burragato, F. Absorption Spectroscopy in Mineralogy. Elsevier Science Publisher B.V. New York. 1990.
- 68.Nakamoto,K. Infrared Spectra of Inorganic and coordination compounds. John

Wiley & Sons, Inc. New York, 1963

69. Nakanishi, K. Infrared Absorption Spectroscopy. Holden-Day, Inc. San Francisco and Nan Kodo Company Limited Tokio, 1962
70. Nogen, G.; Joshi, G.C and D. Devaprabhakara.: π -complexes of some cyclic allenes with silver (I) and copper (I). *J. Organometal. Chem.* XXVII (3) 1971.
71. Olander, Z. *Phys. Chem.* 1927, 129, 1
72. Orgel, L. An Introduction to transition-metal chemistry ligand-field theory. London Methuen, 1960
73. Patai, S.S. The Chemistry of the carbonyl group. Interscience Publisher, 1966.
74. Pauson, P. Organometallic Chemistry. Edward Arnold (Publisher) Ltd, London. 1967.
75. Pérez M, L; Pereira S, J; Areá A, O y J. López A. Química Inorgánica de los compuestos complejos. Editorial Pueblo y Educación, 1976.
76. Pérez, C. Resonancia Magnética Nuclear. Pueblo y Educación. Ciudad Habana. 1983.
77. Pérez, C. Espectroscopía. Tomo I. Pueblo y Educación. Ciudad Habana. 1985.
78. Perrin, D. Organic Complexing Reagent. Ed. Wiley and Sons. New York. 1964.
79. Pigenet, C.; Armand, J.; Lumbroso, H. *Bull. Soc. Chim. France.* 1970, 2124.
80. Reck, W. *J für Prakt. Chem.* 1979, 321, 4, 549.
81. Rolando, E et al. Síntesis y caracterización espectroscópicas de oximas bencénicas y furánicas. *Revista de Ciencias Químicas.* Vol. IV. No.4. 1988.
82. Rosado, L.. Trabajo de Diploma. Universidad de Oriente. 1980.
83. Roos, B. *Acta Chem. Scand.* 1965, 19, 1715.
84. Ruiz R. et al. Oximato Complexes. Part 1. Solution Study, Synthesis, Structure, Spectroscopic and Magnetic Properties of Polynuclear Copper (II) Complexes containing Dimethylglyoxime. *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* 1993.
85. Ruiz R. et al. Oximato Complexes. Part 2. Dinuclear Dimethylglyoximato Complexes of Copper (II) with a New Co-ordination Mode of the Oximate Ligand. *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* 1993.
86. Seitz, L.M. and Modl, R.: Arylcopper-magnesium compounds. *J. Organometal. Chem.* XXXIV (2) 1972.

87. Sidgwick, N.V. *The Organic Chemistry of Nitrogen*. Third Edition. Clarendon Press. Oxford. 1966.
88. Simpson, P. *Compuestos organometálicos de elementos de grupos principales*. Primera edición. Madrid. Editorial Alhambra. 1973.
89. Slade, P.E.; H.B. Jonassen. *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 1277, 1957
90. Smith, P.A. *The Chemistry of open chain organic nitrogen compounds*. Ed. New York, 1964
91. Solomons, T.W. *Química Orgánica*. Editorial Limusa. México. 1987.
92. Svedung, D.H. *Acta Chem. Scand.* 1969, 23, 2865.
93. Svoboda, J. *Magnetic Methods for the treatment of mineral*. Elsevier Science Publisher B.V. New York. 1987.
94. Tanaka, M.; Shomo, T.; Shinra, K. *Anal. Chim. Acta.* 1964, 46, 125.
95. Willis, J.B. ; Mellor, D.P. *J. Amer. Chem. Soc.* 1947, 69, 1237.
96. Zelonka, R.A. and M.C. Baird. Olefin and acetylene complexes of divalent copper. *J. Organometal. Chem.* XXIII (2) 1971.

ANEXOS.

Tabla No.1 Características espectroscópicas de los compuestos sintetizados.

Compuesto	Posición(cm^{-1})	Asignación	Observaciones
1,2-difenil-2-(4-metil-fenilamino)etanona	3394,5 1200 1627,7 3000	νNH νCN νCO νCH	
1,2-difenil-2-(4-metilfenil-amino)etanoxima	3000-3200 3460 1611,8 1515,4 (1299,6)	νOH (Oxima) νNH $\nu\text{C}=\text{N}$ δNH $\nu\text{C}-\text{N}$	Ancha Intensa Intensa Intensa Intensa
Complejo de Cobre con 1,2-difenil-2-(4-metilfenilamino-etanoxima	- 3400 - 1611 1513,3 1295	νOH νNH νNO $\nu\text{C}=\text{N}$ δNH $\nu\text{C}-\text{N}$	Solapada Solapada - Intensa Intensa Intensa

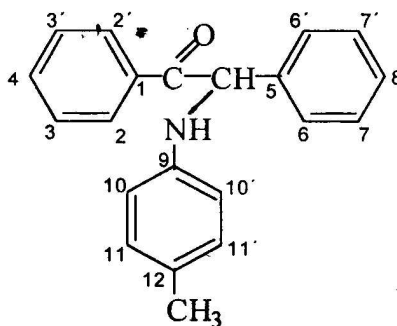
Tabla No.2 Corrimientos químicos de RMN^1H para la 1,2-difenil-2-(4-metilfenilamino)etanona.

Posición (ppm)	Intensidad	Multiplicidad	Asignación
2,205	12,49	S	CH_3
5,25	3,51	S	NH
6,012-6,029	3,96	D	CH
6,59-6,61	7,69	D	Ar
6,93-6,96	7,03	D	Ar
7,203-7,308	10,71	M	Ar
7,406-7,537	18,43	M	Ar
7,987-8,018	7,41	D	Ar

Tabla No.3 Corrimientos químicos de RMN¹H para el complejo.

Posición (ppm)	Intensidad	Multiplicidad	Asignación
1,568	41,95	S	CH ₃
2,219-2,209	13,62	D	CH
6,537-6,557	8,24	M	Ar
6,944-6,964	13,15	M	Ar
7,241-7,508	55,21	M	Ar

Tabla No.4 Corrimientos químicos de RMN¹³C para la 1,2-difenil-2-(4-metilfenilamino)etanona.



Posición (ppm)	Asignación	Posición (ppm)	Asignación
20	CH ₃	128,012	C6-6'
76	CH	128,084	C7-7'
197	CO	127,045	C8
135,150	C1	137,839	C9
128,998	C2-2'	113,664	C10-10'
128,816	C3-3'	129,70	C11-11'
133,424	C4	128,638	C12
143,832	C5		

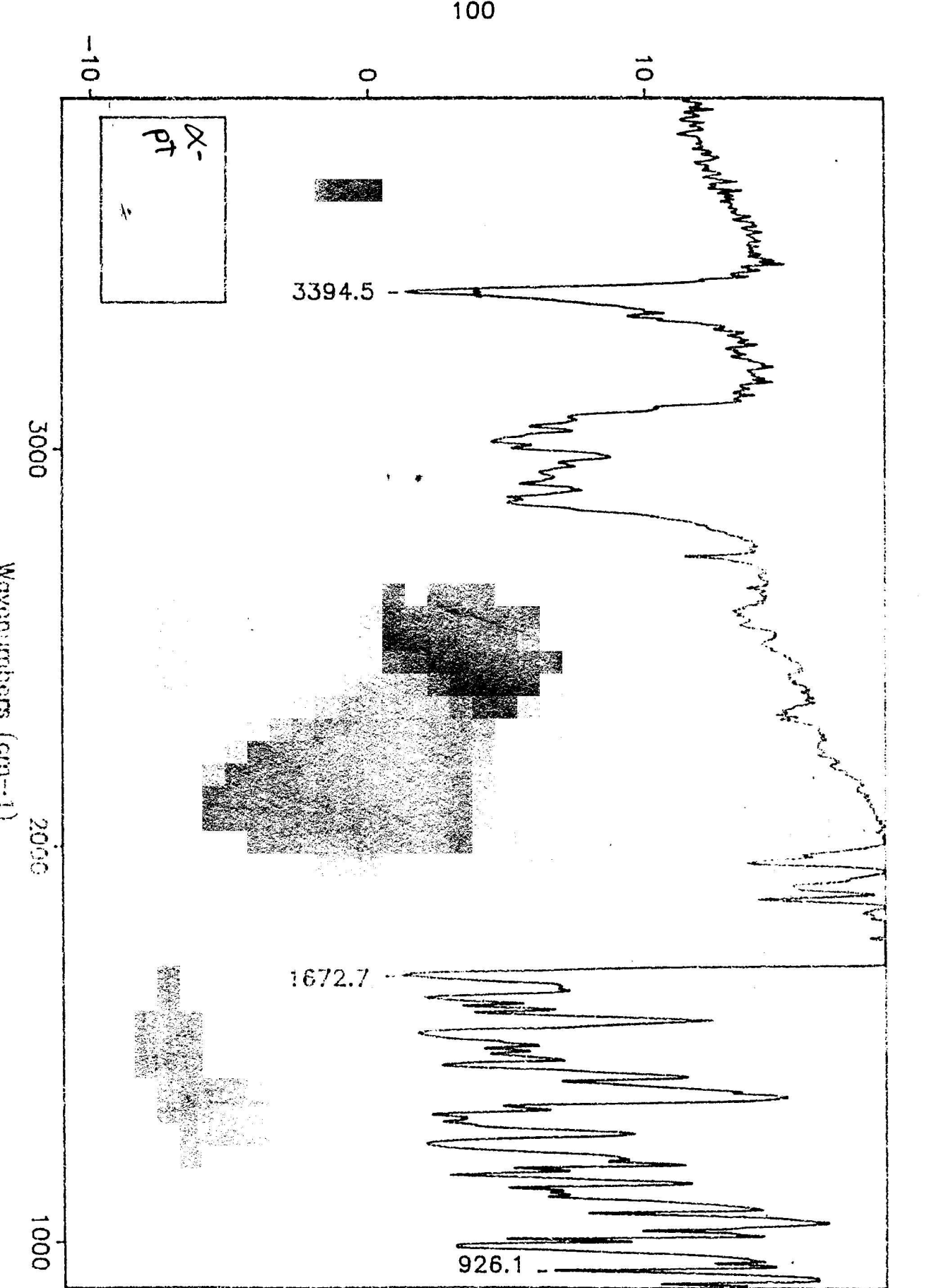
Tabla No.5 Medidas de susceptibilidad magnética molar del complejo sintetizado y el correspondiente momento magnético efectivo.

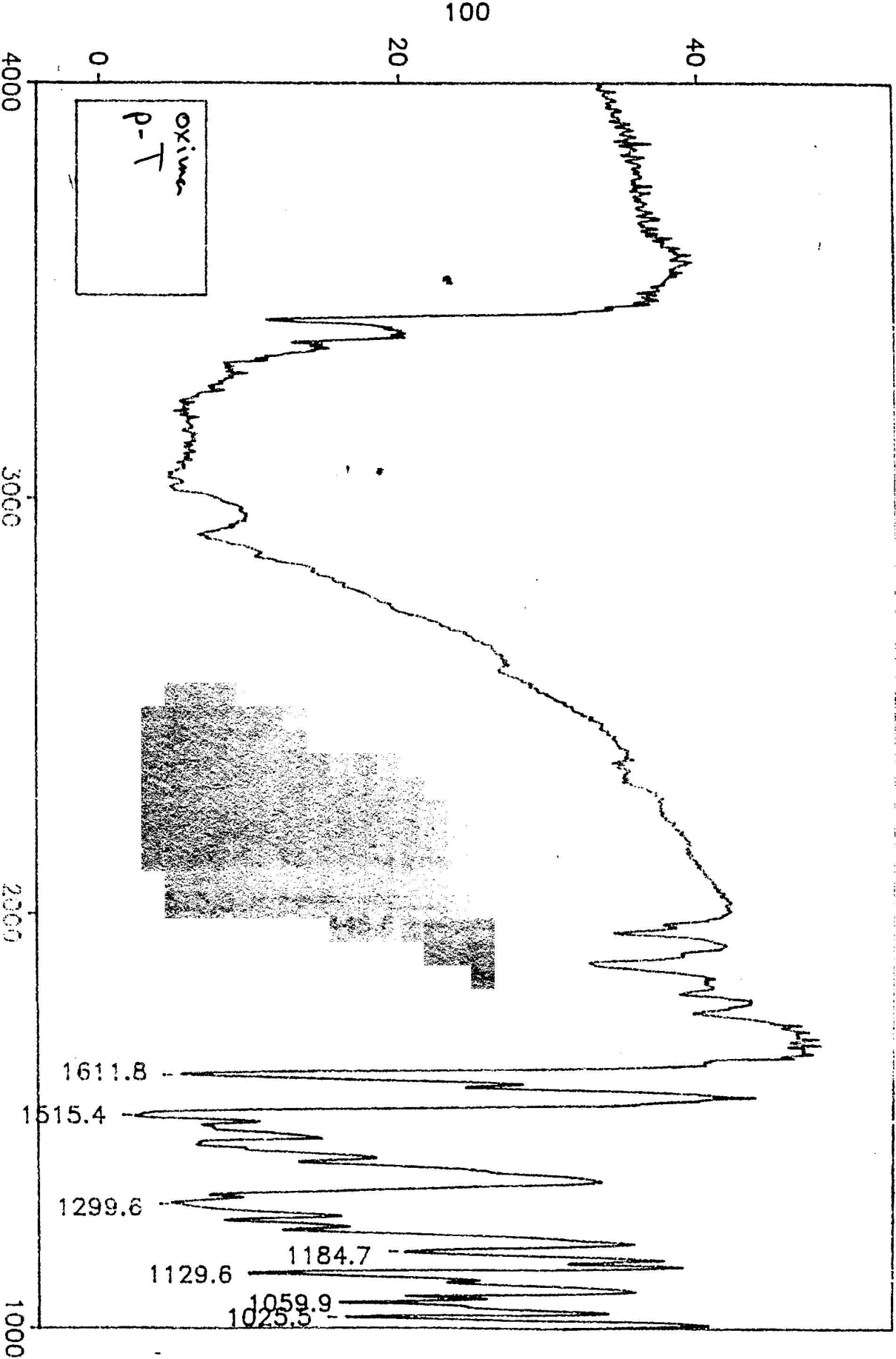
T(K)	X(G/mol)	1/X(Gmol ⁻¹)	XT(G/molK)	μ_{eff} (MB)
294.50	1.585E-04	6.310E+03	4.667E-02	1,13
294.21	1.668E-04	5.996E+03	4.907E-02	1,14
294.06	1.791E-04	5.582E+03	5.268E-02	1,15
294.06	1.932E-04	5.176E+03	5.681E-02	1,16
294.06	2.352E-04	4.252E+03	6.916E-02	1,21
293.77	1.969E-04	5.078E+03	5.785E-02	1,17
294.21	2.546E-04	3.928E+03	7.489E-02	1,22
294.06	2.744E-04	3.644E+03	8.070E-02	1,24

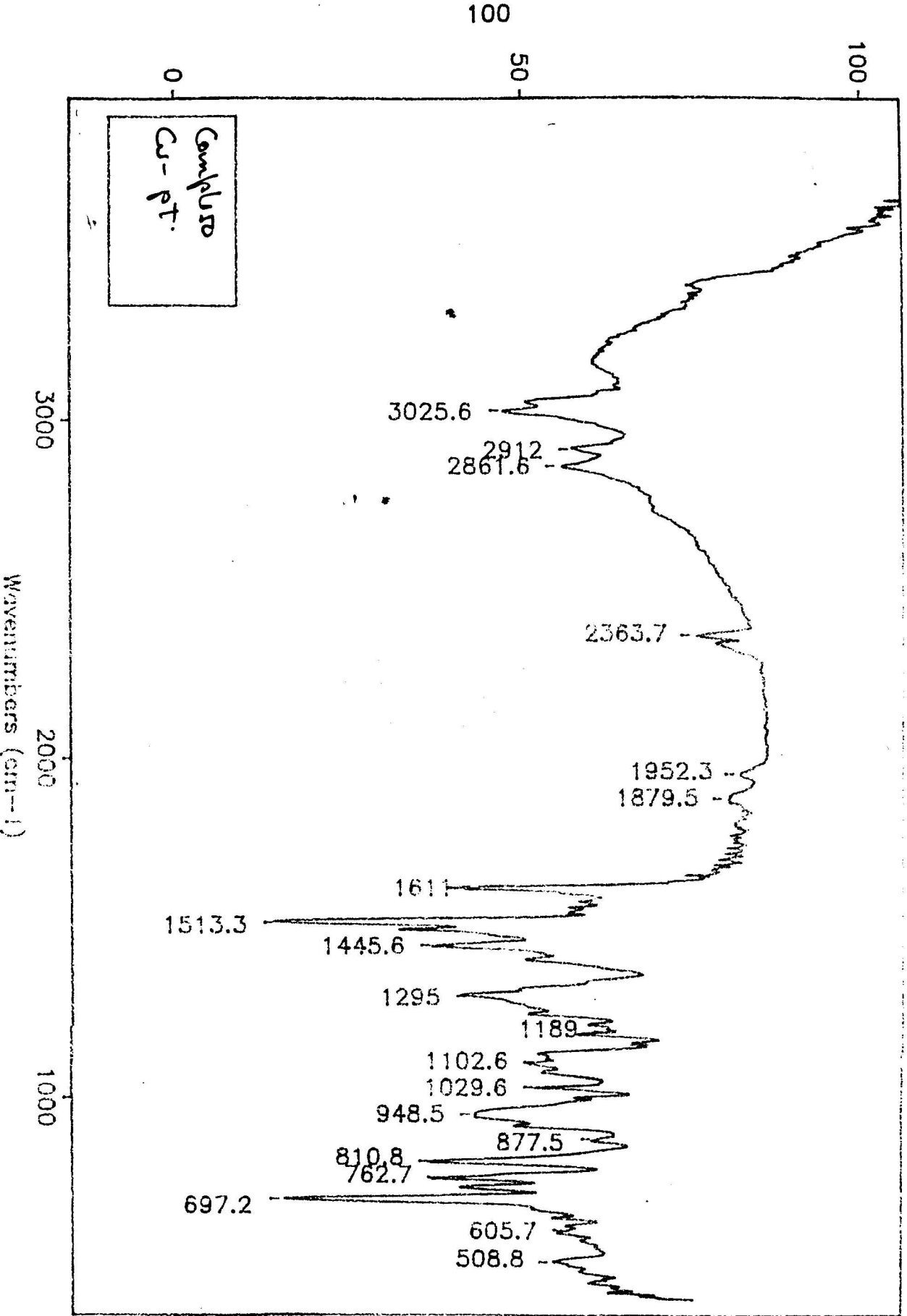
Tabla No.6 Resultados del análisis químico elemental.

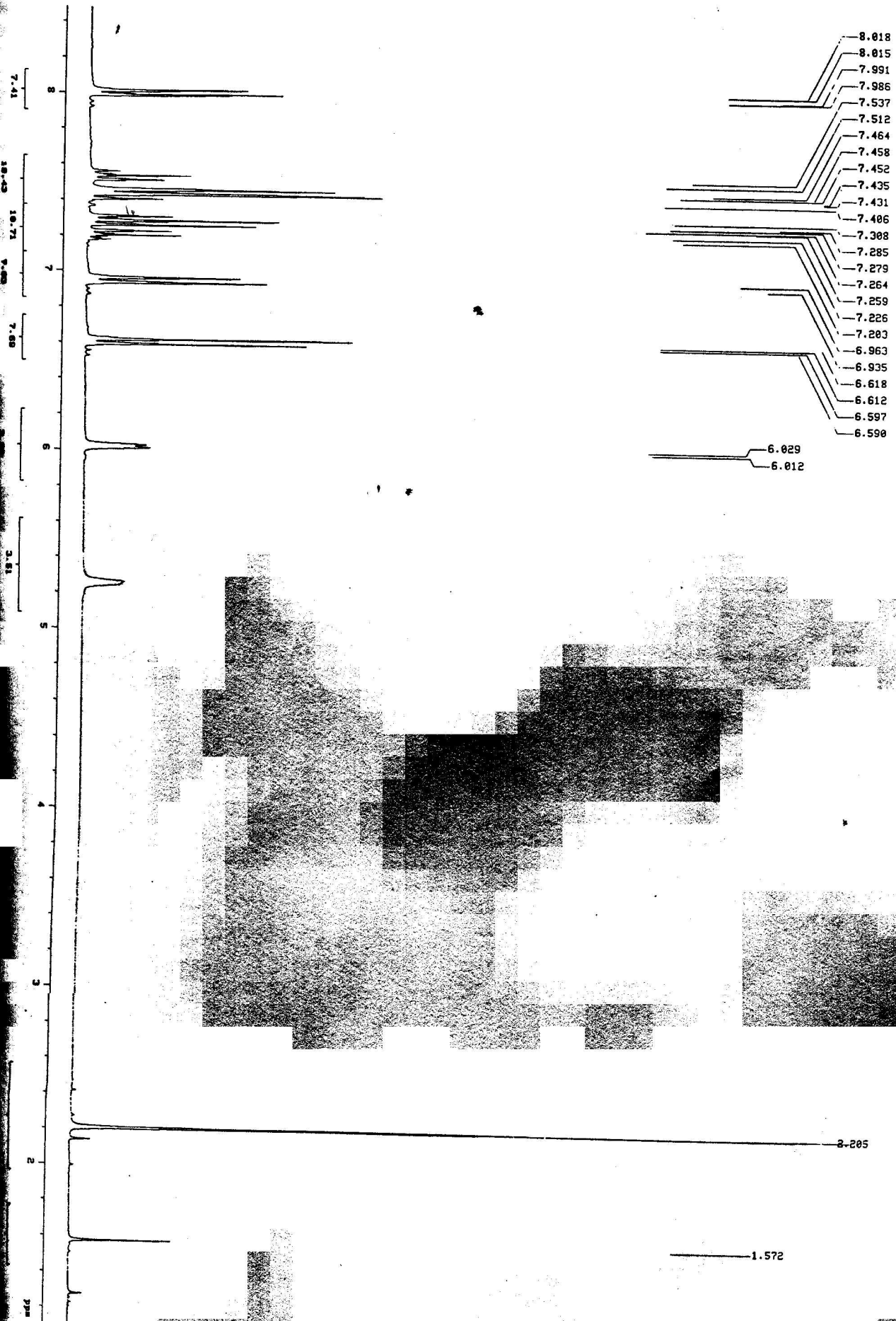
	%C	%H	%N	%O	%Cu
Práctico	73.42	6.07	8.35	3.09	9.07
Teórico	72.65	5.52	8.07	4.61	9.15

El cálculo teórico se realizó en base a la fórmula $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}$

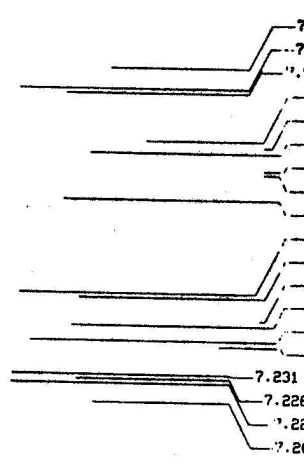
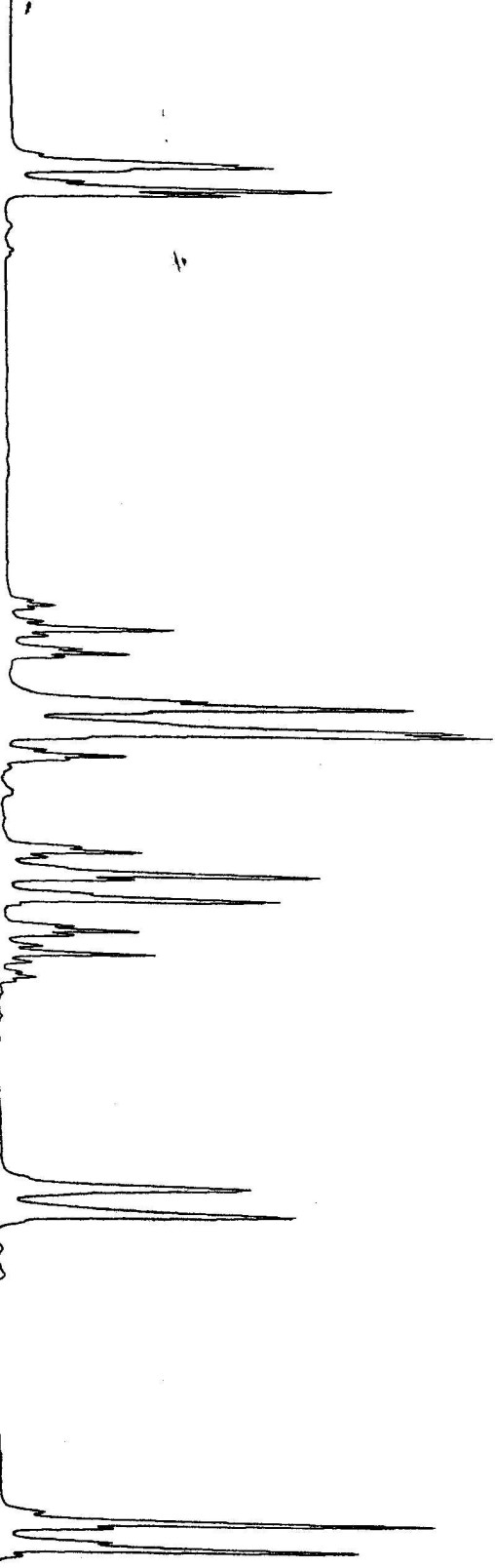




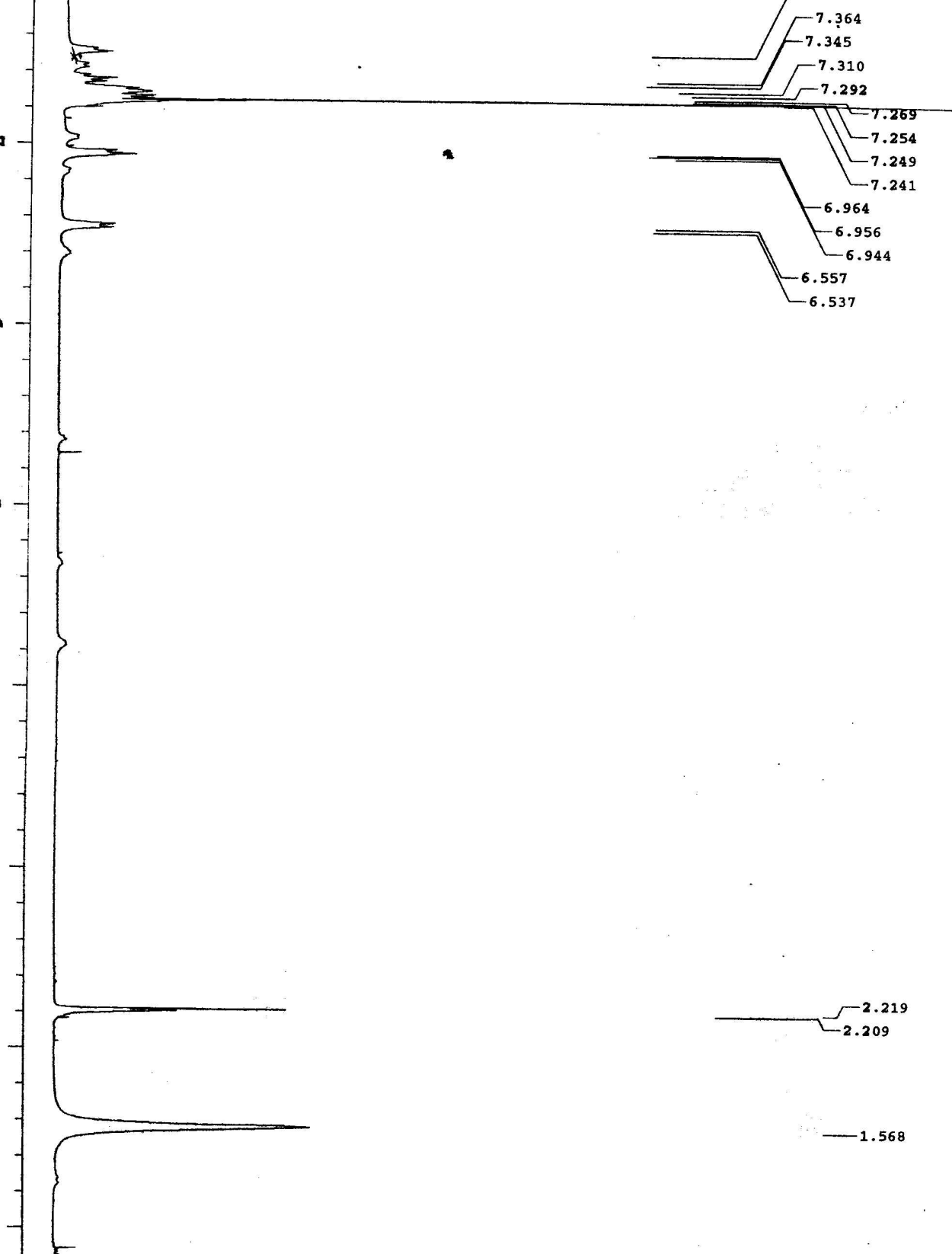


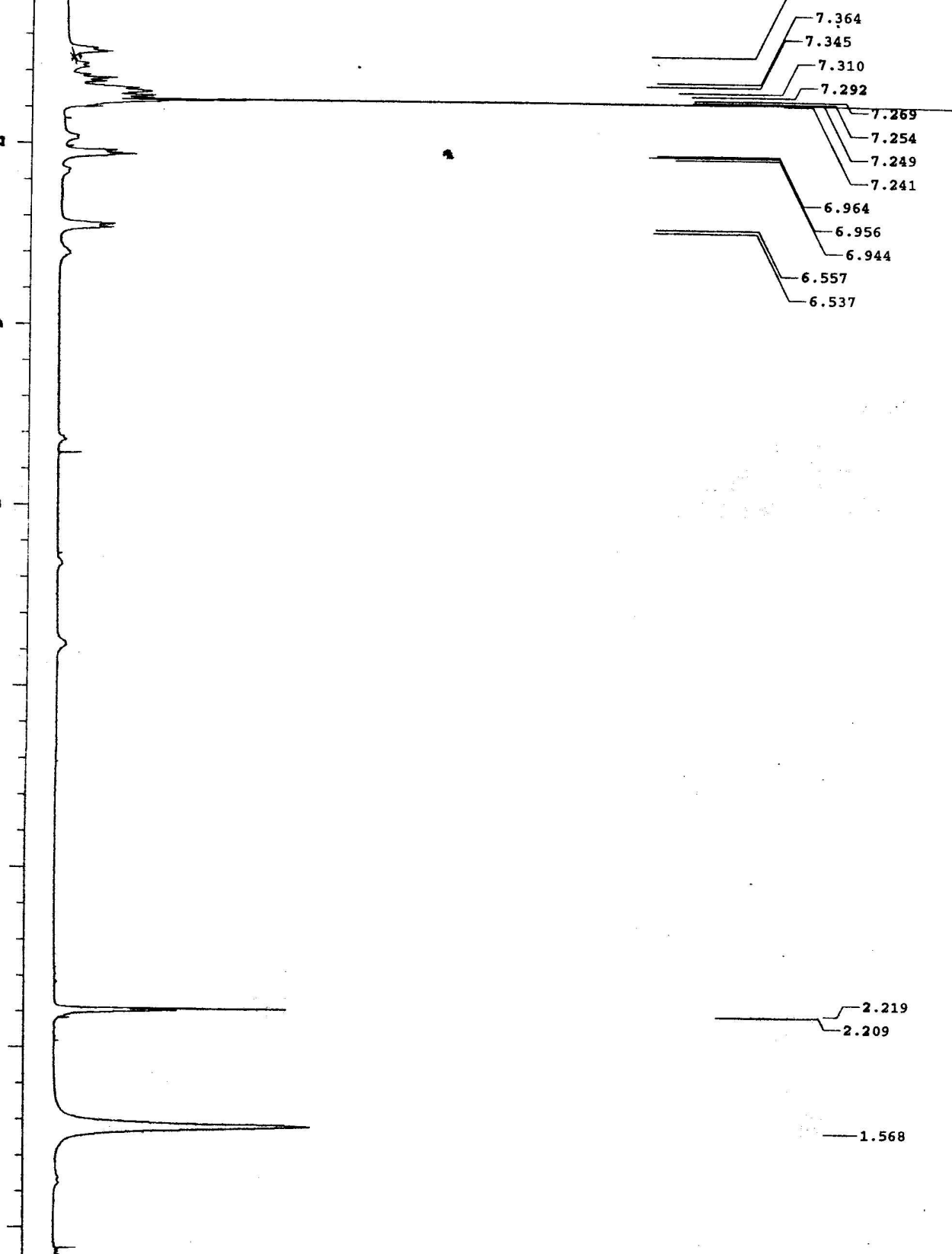


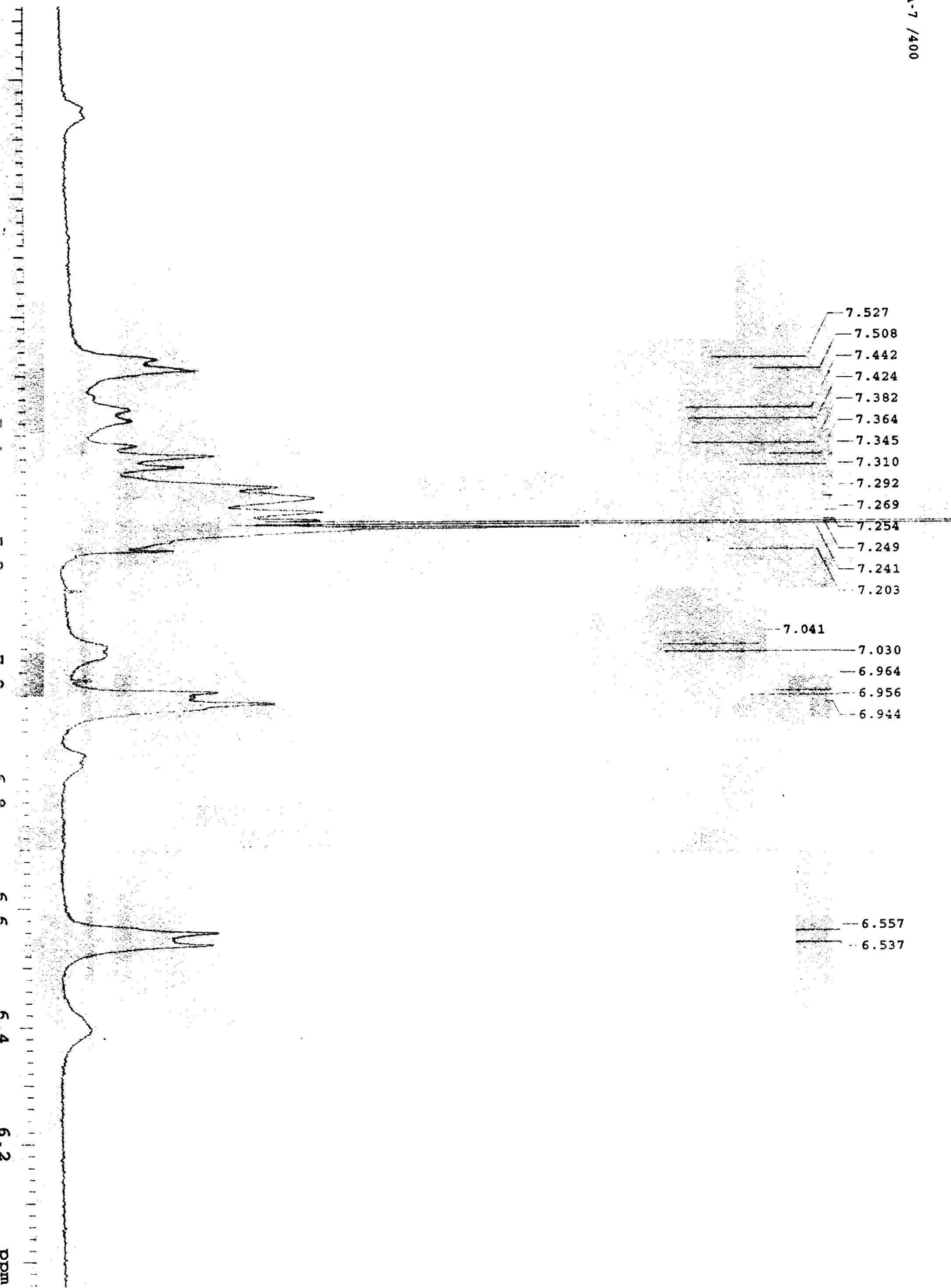
d.



7.231
7.226
7.22
7.20







20.350

63.019

76.669

76.988

77.306

113.664

127.045

128.012

128.084

128.638

128.816

128.998

129.700

133.424

135.150

137.809

143.832

197.287

ppm

20

40

60

80

100

120

140

160

180

200

1

2