

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Obtención y caracterización espectroscópica de un compuesto de cobre

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física Aplicada

Por

Omar Soriano Romero

Asesorado por

Dra. Ma Guadalupe Quintero Téllez

Puebla, Pue.

25 Septiembre de 2015

Dedicatoria.

A mis padres por todo su amor trabajo y sacrificios en todos estos años, gracias a ustedes he llegado hasta aquí y convertirme en lo que soy.

A mi hermano por el apoyo moral en los momentos difíciles.

Agradecimientos

A la Dra. Ma Guadalupe Quintero Téllez por aceptarme para realizar esta tesis bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como investigador y persona.

A la Dra. Martha A. Palomino Ovando, Dr. Rosendo L. Lozada Morales, Dr. Benito Flores Desirena y Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino, miembros del Jurado por sus valiosas contribuciones al presente trabajo.

A mis profesores de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas
de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Al M.C. Aaron Pérez Benítez de aboratorio de Materiales Orgánicos, Inorgánicos e Híbridos de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP.

Al Dr. Ángel Gabriel Mendoza Martínez del laboratorio de difracción de rayos-X Instituto de ciencias de la BUAP.

Al Dr. José Luis Garate Morales de laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP.

A todos los miembros del Laboratorio de Materiales Orgánicos, Inorgánicos e Híbridos de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP.

A la VIEP por la beca tesis recibida a través del proyecto QUTM-NAT15-I. A la VIEP por el financiamiento parcial a través del proyecto QUTM-NAT15-I. I.

Objetivos

Objetivo general

Obtener de un compuesto de coordinación utilizando ligantes donadores de densidad electrónica y sales de cobre para caracterizarlo electrónica y espacialmente.

Objetivos específicos

- 1. Establecer las condiciones óptimas para la obtención de un compuesto de coordinación utilizando ligantes donadores de densidad electrónica y sales de cobre.
- 2. Caracterizar electrónica y espacialmente el compuesto obtenido mediante las espectroscopias de ultravioleta visible, UV-Vis e infrarrojo, IR.
- 3. Resolver la estructura del compuesto obtenido por difracción de rayos-X, en caso de obtener un monocristal adecuado.
- 4. Correlacionar los resultados espectroscópicos y estructurales.

Introducción

En este capítulo se presenta el planteamiento del trabajo de investigación que consiste en definir cuáles son los motivos que justifican la investigación, el objetivo de estudio y que se va a investigar del mismo. Se establecen las metodologías a seguir que permitan lograr los objetivos planteados relacionados con la obtención de los productos, su caracterización física por diversas técnicas espectroscópicas, el análisis, discusión e integración de los resultados obtenidos.

Planteamiento del problema

En la actualidad la búsqueda de nuevos materiales moleculares representa un reto tanto para químicos como para físicos ya que se requieren aquellos que aporten nuevos conocimientos o más profundos tanto en la física como en la química de nuevos materiales moleculares, o que puedan ser utilizados como materiales opcionales de aplicación tecnológica a nivel investigación, industrial o cotidianas [1]. La química inorgánica moderna puede transformar la materia diseñando nuevos sistemas que exhiban propiedades fisicoquímicas deseadas [1], [2], El trabajo consiste en sintetizar y caracterizar espacial y electrónicamente un compuesto de coordinación con cobre y ligantes que tienen en su estructura átomos donadores de densidad electrónica.

Los compuestos de coordinación forman estructuras iónicas o neutras y están formadas por iones metálicos centrales, donde cada ion metálico está rodeado por un cierto número de ligantes [3], al número de ligantes unidos al ion metálico se llama número de coordinación del ion y será aquel que energéticamente proporcione mayor estabilidad al compuesto, es decir, la de energía más baja [4]. Otros factores que contribuyen a la energía de un compuesto de coordinación son la fuerza de atracción entre iones de cargas opuestas (la cual se incrementará al aumentar el número de coordinación), las fuerzas de repulsión (las cuales aumentarán rápidamente si se agrupan en forma compacta iones de la misma carga) y la retrodonación electrónica [4]. Por tanto, la distribución óptima de un compuesto será aquella estructura que permita que se pongan en contacto el mayor número de iones de carga opuestas, sin agrupamiento compacto de los iones con la misma carga [4]. La posibilidad de tener una estructura dada para cumplir estos requerimientos dependerá del tamaño relativo de los iones en el complejo [3], [4]. Los factores mencionados anteriormente producen estructuras espaciales, electrónicas y magnéticas muy diversas alrededor de los iones metálicos.

La presente investigación se plantea en el campo de la Ciencia de Materiales, mediante la síntesis y la caracterización tanto electrónica como estructural de un compuesto con cobre. Para la síntesis del compuesto de coordinación en este trabajo se utilizará un ligante con átomos de nitrógeno y oxígeno como donadores de densidad electrónica. El nitrógeno forma un número extraordinariamente grande de compuestos. Es uno de los elementos más electronegativos, siendo superado solo por el oxígeno y el flúor. Por otra parte, el átomo de oxígeno forma compuestos con todos los elementos, excepto con el helio, neón y posiblemente el argón. En particular en esta investigación se utilizará un ligante tipo N₃O, a saber, la base de Schiff Hsaldien, Figura 1 [5].



Figura 1: Ligante donador de densidad electrónica Hsaldien

Los compuestos con iones metálicos y con ligantes bases de Schiff son atractivos por sus posibles aplicaciones como sistemas modelo para probar las teorías físicas y modelos de magnetismo para establecer correlaciones magnetoestructurales [2], en aplicaciones industriales como materiales optoelectrónicos no lineales como cristales líquidos y tecnologías optoelectrónicas [6], [7], [8], materiales magnéticos, catalizadores [9], [8], [10], y en aplicaciones biológicas [9], [10], [11]. El estudio de las propiedades de compuestos Cu(II)fenolatos es importante porque está involucrado en procesos biológicos y catalíticos [6], [10]. Existen reportes de la obtención de compuestos de cobre, cobalto, hierro y zinc mediante síntesis convencional con ligantes base Schiff polidentados tipo N₃O, en los que el ligante Hsaldien se encuentra coordinado a través de sus cuatro dientes [5], [12], [13], [14], [15], [16]. En este trabajo de investigación para la obtención de los nuevos compuestos de coordinación, se proponen probar el método de síntesis tradicional [17], que consiste en utilizar una sal metálica con los ligantes donadores de densidad electrónica, como se muestra en la Figura 2.

$M^{+n} + L \rightarrow M^{+n}L$

Figura 2: Método de síntesis tradicional donde M^{+n} es el ion métalico (en alguna sal metálica), L es el ligante donador de densidad electrónica

La caracterización óptica de los compuestos de coordinación a obtener, se hará mediante el uso de la espectroscopias de UV-Vis, IR y rayos-X. Así como un estudio de los fundamentos teóricos de los estudios espectroscópicos propuestos para la caracterización de los compuestos a obtener en el presente trabajo. Se espera obtener cristales de los compuestos de coordinación apropiados para resolver la estructura por difracción de rayos-X .

Índice general

Dedicatoria	Ι
Agradecimientos	II
Objetivos	III
Introducción	IV
Planteamiento del problema	IV
1. Métodos teóricos de la espectroscopia	1
1.1. Aproximación Born-Oppenheimer	1
1.2. Espectro electromagnético	2
1.3. Interacción de la radiación con la materia.	4
1.4. Orbitales moleculares	8
1.5. Compuestos de coordinación	8
2. Espectroscopia UV-Vis	11
2.1. Ley de Beer-Lambert	11
2.2. Reglas de selección para la transiciones	15
3. Espectroscopia IR	18
4. Espectroscopia de rayos-X	26
4.1. Difracción de rayos-X	26
4.2. Elementos de simetría molecular	28
4.3. Elementos de simetría en cristales	29
4.4. Parámetro estructural	31

5. Datos experimentales	33
5.1. Reactivos y equipos \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	33
5.1.1 Reactivos	33
5.1.2 Equipos	33
5.2. Metodología experimental	34
5.1.1 Síntesis de ligante	34
5.1.2 Síntesis del compuesto de coordinación	34
5.3. Difracción de rayos-X	35
6. Resultados y discusión	36
6.1. Punto de fusión y solubilidad	36
6.2. Difracción de rayos-X	36
6.3. Ultravioleta visible	43
6.4. Infrarrojo	46
7. Conclusiones	50
Apéndice A. Datos cristalográficos	52
Bibliografía	58

Capítulo 1

Métodos teóricos de la espectroscopia

La naturaleza cuántica de la materia y su interacción con la radiación electromagnética tiene implicaciones relevantes puesto que acontece a frecuencias discretas. Esta propiedad se categoriza como un principio básico de la estructura molecular que la física y la química molecular tratan de entender y explicar.

La espectroscopia estudia las transiciones que se producen entre los estados cuánticos de un sistema material inducidas por la radiación electromagnética.

El espectro de un compuesto es el reflejo de la estructura de los niveles de energía cuantizados que tienen sus átomos y/o moléculas. Para entender y explicar el espectro es necesario utilizar la Mecánica Cuántica.

1.1. Aproximación Born-Oppenheimer

La aproximación Born-Oppenheimer propuesta en 1927, asume que el movimiento nuclear es lento comparado con el electrón. El núcleo experimenta a los electrones como si estos fueran una nube de carga, mientras que los electrones sienten a los núcleos como si éstos estuvieran estáticos. La aproximación es válida porque los electrones se ajustan instantáneamente a cualquier movimiento nuclear, se dice que siguen al núcleo. Esto permite el desacoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear. Se sigue de la aproximación de Born-Oppenheimer que la función de onda Ψ total puede factorizarse de acuerdo a la ecuación (1.1) [18]

$$\Psi = \Psi_e(q, Q)\Psi_n(q, Q) \tag{1.1}$$

donde q y Q son las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente, $\Psi_e(q, Q)$ y $\Psi_n(Q)$ son las funciones de onda electrónica y nuclear, respectivamente. De la ecuación (1.1) se tiene que la ecuación para la energía es:

$$E = E_e + E_n \tag{1.2}$$

la función de onda nuclear Ψ_n puede ser factorizada en sus partes vibracional Ψ_v y espín Ψ_s , ecuación (1.3) y la energía del núcleo queda expresada por la ecuación (1.4):

$$\Psi_n = \Psi_v \Psi_s \tag{1.3}$$

$$E_n = E_v + E_s \tag{1.4}$$

Por lo que la función de onda total y la energía total están dadas por la ecuación (1.5) y (1.6) respectivamente:

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_s \tag{1.5}$$

$$E = E_e + E_v + E_s \tag{1.6}$$

Por estas razones se tratan a las espectroscopias electrónica, vibracional y espín separadamente [18].

1.2. Espectro electromagnético

El espectro electromagnético Figura 1.1 representa la distribución energética del conjunto de las ondas electromagnéticas, el cual se extiende desde la radiación de menor longitud de onda, los rayos gamma y los Rayos-X, pasando por la luz ultravioleta, la luz visible e infrarroja, hasta las ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda, como son las ondas de radio.



Figura 1.1: Espectro electromagnético.

La radiación electromagnética está caracterizada por su longitud de onda, λ y frecuencia, ν , relacionadas mediante la expresión (1.7):

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} \tag{1.7}$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío y $\tilde{\nu}$ el número de onda. La energía para una frecuencia ν , está dada por la ecuación de Bohr[19]

$$E = h\nu \tag{1.8}$$

Como se mencionó anteriormente, la energía para una molécula es separada en sus contribuciones electrónica, vibracional y espín, para que la radiación electromagnética interaccione con la molécula tiene que tener una energía igual a la diferencia energética del estado base y el estado excitado para generar una transición electrónica en la región ultravioleta visible, UV-Vis de 200 a 800 nm. Las transiciones energéticas correspondientes a la parte vibracional generadas por absorciones en la región del infrarrojo, IR de 4000 a 400 cm⁻¹ corresponden a la vibración molecular.

1.3. Interacción de la radiación con la materia

Cuando la radiación electromagnética interactúa con un sistema de partículas cargadas, como el que forman los electrones y núcleos constituyentes de los átomos y moléculas, los campos eléctricos y magnéticos de la radiación interactuarán con las cargas provocando una interacción dependiente del tiempo, el cual da lugar a un término de energía potencial dependiente del tiempo en el hamiltoniano. Sea $\hat{H}^0(x)$ el operador hamiltoniano de un determinado átomo o molécula, independiente del tiempo, cuya ecuación de eigenvalores está dada por

$$\hat{H}^{0}(x)\psi_{n}^{0}(x) = E_{n}^{0}\psi_{n}^{0}(x)$$
(1.9)

donde $\psi_n^0(x)$ y $E_n^0(x)$ son las funciones propias y valores propios de la energía, respectivamente. Sea el hamiltoniano dependiente del tiempo, dado por $\hat{H}'(x,t)$. Por lo que el hamiltoniano completo del sistema es

$$\hat{H}(x,t) = \hat{H}^{0}(x) + \hat{H}'(x,t)$$
(1.10)

Supongamos que el átomo o molécula está inicialmente en el estado $\psi_n^0(x)$. Bajo el efecto de la perturbación la función de onda $\Psi(x,t)$ evoluciona con el tiempo a partir de dicho estado, y existe cierta probabilidad de que después de aplicar la radiación, el átomo o molécula se encuentre en un estado final diferente $\psi_m^0(x)$. La probabilidad de la transición para pasar del estado inicial $\psi_n^0(x)$ al estado final $\psi_m^0(x)$, $P_{n\to m}(t)$, se obtiene a partir de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo [20] [21]

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H}^0(x,t)\Psi(x,t)$$
(1.11)

Al sustituir el operador hamiltoniano total ecuación (1.10) en la ecuación (1.11) obtenemos

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \left(\hat{H}^0(x) + \hat{H}'(x,t)\right)\Psi(x,t)$$
(1.12)

Para resolver la ecuación (1.12) comenzamos expresando la función de onda $\Psi(x,t)$ como una combinación lineal de los estados sin perturbar $\psi_n^0(x)e^{-iE_n^0t/\hbar}$, los cuales se obtienen la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, del sistema sin perturbar, por lo que

$$\Psi(x,t) = \sum_{n} c_n(t) \psi_n^0(x) e^{-iE_n^0 t/\hbar}$$
(1.13)

donde los coeficientes $c_n(t)$ varían con el tiempo, por lo que al sustituir la ecuación (1.13) en la ecuación (1.12) y operando obtenemos

$$i\hbar \sum_{n} \frac{dc_n(t)}{dt} \psi_n^0(x) e^{-iE_n^0 t/\hbar} = \sum_{n} c_n(t) \hat{H}'(x,t) \psi_n^0(x) e^{-iE_n^0 t/\hbar}$$
(1.14)

Multiplicando ahora por la izquierda por ψ_m^{0*} , e integrando sobre todas las coordenadas espaciales, y utilizando la ecuación de ortogonalidad $\langle \psi_m^{0*} | \psi_n^0 \rangle = \delta_{mn}$, obtenemos que

$$i\hbar \sum_{n} \frac{dc_n(t)}{dt} e^{-iE_n^0 t/\hbar} \delta_{mn} = \sum_{n} c_n(t) e^{-iE_n^0 t/\hbar} < \psi_m^{0*} |\hat{H}'| \psi_n^0 > \qquad (1.15)$$

Debido a el factor δ_{mn} , todos los términos de la suma de la izquierda valen cero salvo uno por lo que

$$i\hbar \sum_{n} \frac{dc_m(t)}{dt} e^{-iE_m^0 t/\hbar} = \sum_{n} c_n(t) e^{-iE_n^0 t/\hbar} < \psi_m^{0*} |\hat{H}'| \psi_n^0 >$$
(1.16)

por lo que

$$\frac{dc_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n(t) e^{i(E_m^0 - E_n^0)t/\hbar} < \psi_m^{0*} |\hat{H}'| \psi_n^0 >$$
(1.17)

para simplificar la notación consideremos el siguiente cambio de variable

$$\omega_{mn} = \frac{E_m^0 - E_n^0}{\hbar} \tag{1.18}$$

$$\hat{H}'_{mn}(t) = \langle \psi_m^{0*} | \hat{H}'(x,t) | \psi_n^0 \rangle$$
(1.19)

por lo que

$$\frac{dc_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n(t) H'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t}$$
(1.20)

Hasta ahora no hemos hecho ninguna aproximación, por lo que el sistema de ecuaciones (1.20) es completamente equivalente a la ecuación de Schrödinger

dependiente del tiempo. Por las condiciones iniciales al tiempo t = 0 el estado $\psi_n^0(x)$ debe de cumplir

$$\Psi(x,0) = \psi_n^0(x)$$
 (1.21)

lo cual implica que los valores iniciales del desarrollo (1.13) para la función de onda valen:

$$c_m = \begin{cases} 1 & m = n \\ 0 & m \neq n \end{cases}$$
(1.22)

si la perturbación \hat{H}' es suficientemente pequeña, cabe esperar que los coeficientes $c_m(t)$ cambien muy poco con respecto a sus valores iniciales. Para simplificar el sistema de ecuaciones (1.20) aproximamos los coeficientes del desarrollo en el lado derecho de la igualdad por sus valores iniciales, por lo que

$$\frac{dc_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} H'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} \quad m = 1, 2, 3, \dots$$
(1.23)

Esto es equivalente a realizar un tratamiento perturbativo de primer orden a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Integrando (1.23), encontramos que

$$c_m(t) = c_m(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} dt' \ m = 1, 2, 3, \dots$$
(1.24)

y para $m \neq n$, tenemos $c_m(0) = 0$, por lo que la ecuación (1.24) se reduce a la ecuación (1.25)

$$c_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} dt' \ m = 1, 2, 3, \dots$$
(1.25)

Entonces la probabilidad de transición de un estado ψ_n^0 inicial a un estado ψ_m^0 , debido a una perturbación electromagnética al cabo de cierto tiempo es

$$P_{n \to m}(t) = \left| c_m(t) \right|^2 = \frac{1}{\hbar} \left| \int_0^t H'_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} dt' \right|^2$$
(1.26)

Ahora consideremos una onda electromagnética plana que viaja en la dirección z y que esta polarizada en el plano XY, los campos eléctrico, **E**, y magnético, **B**, de esta onda vienen dados por

$$\begin{cases} \mathbf{E} = \mathbf{i}E_x = \mathbf{i}E_{0x}\mathrm{sen}\left(\omega t - Kz\right) \\ \mathbf{B} = \mathbf{j}B_y = \mathbf{j}B_{0y}\mathrm{sen}\left(\omega t - Kz\right) \end{cases}$$
(1.27)

En lo que sigue ignoraremos la interacción de los átomos o moléculas con el campo magnético y centrarnos en el efecto del campo eléctrico, puesto que para provocar transiciones entre diferentes estados electrónicos atómicos hay que utilizar radiación UV-Vis, cuyas longitudes de ondas típicas son $\lambda \approx 10^3 \text{\AA}$ y las transiciones vibracionales y rotacionales requieren longitudes de onda todavía mayores localizadas en la región IR, resaltamos UV-Vis e IR en particular puesto que son nuestro objeto de estudio. Por otro lado, la energía potencial de la interacción entre un sistema de partículas cargadas y un campo eléctrico está dada por

$$V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} \tag{1.28}$$

donde μ es el momento dipolar eléctrico del sistema que se define de la forma

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{i} q_i \mathbf{r}_i \tag{1.29}$$

donde \mathbf{r}_i y q_i son, a su vez, los vectores de posición y la cargas de las partículas. Por lo que sustituyendo la ecuación (1.27) correspondiente al campo eléctrico en (1.28) obtenemos

$$V = -\mu_x E_{0x} \operatorname{sen}(\omega t - Kz) \tag{1.30}$$

El operador mecánico cuántico correspondiente a la energía potencial V, es el término dependiente del tiempo \hat{H}' , por lo que al sustituir la ecuación (1.30) en (1.19), y luego sustituirla en la ecuación (1.25) obtenemos que

$$c_m(t) = \frac{iE_{0x}}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{mn}t'} < \psi_m^{0*} |\mu_x \operatorname{sen}(\omega t - Kz)| \psi_n^0 > dt'$$
(1.31)

y puesto que para las espectroscopias de nuestro interés (UV-Vis e IR) λ es muy grande, tenemos que, $Kz = \frac{2\pi}{\lambda} z \ll 1$ y podemos despreciarlo. Usando la identidad sen $\omega t = \frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{2i}$ tenemos que la ecuación (1.30) se reescribe como

$$c_m(t) = -\frac{E_{0x}}{2\hbar} < \psi_m^{0*} |\mu_x| \psi_n^0 > \int_0^t \left(e^{i(\omega_{mn} + \omega)t'} - e^{i(\omega_{mn} - \omega)t'} \right) dt'$$
(1.32)

entonces la probabilidad de transición es

$$P_{n \to m}(t) = \frac{\left|E_{0x}\right|^{2} \left| <\psi_{m}^{0*}|\mu_{x}|\psi_{n}^{0}>\right|^{2}}{4\hbar^{2}} \left|\frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}-1}{\omega_{mn}+\omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}-1}{\omega_{mn}-\omega}\right|^{2} (1.33)$$

Para que la probabilidad de transición sea diferente de cero, deben serlo también todos los factores que aparecen en la misma. Como E_{0x} no puede anularse para que la transición este permitida el momento dipolar de la transición < $\psi_m^{0*}|\mu_x|\psi_n^0>\neq 0$ debe ser diferente de cero . Las combinaciones de los números cuánticos $n \neq m$ para los que esto ocurre, constituyen las denominadas reglas de selección, de las cuales se hablara más adelante. Por otro lado tenemos que la probabilidad de transición del estado ψ_n^0 al estado ψ_m^0 tienen dos casos en los que esta probabilidad alcanza un valor singular, si $\omega_{mn} = \omega$ o $\omega_{mn} = -\omega$ para los cuales la fracción entre valor absoluto de la ecuación (1.32) vale cero, consideremos primero $\omega_{mn} = \omega$, de la ecuación (1.18) vemos que $E_m^0 - E_n^0 = h\nu$ que nos dice que la radiación con frecuencia ν , que incide sobre un átomo o molécula lleva a el sistema de un estado ψ_n^0 al estado ψ_m^0 de mayor energía. Esta transición proviene de la absorción de un fotón de energía $h\nu$. De la misma manera para $\omega_{mn} = -\omega$, de la ecuación (1.18) vemos que $E_n^0 - E_m^0 = h\nu$ nos dice que la radiación con frecuencia ν , que incide sobre un átomo o molécula lleva el sistema de un estado ψ_m^0 a un estado ψ_n^0 de menor energía, emitido un fotón con energía $h\nu$.

1.4. Orbitales moleculares

Una molécula se forma por la unión estable de dos o más átomos y para que se disocie en sus átomos constituyentes se le debe suministrar energía de una fuente exterior. La unión de los átomos puede ser a través de enlaces covalentes (compartición de pares de electrones) o iónicos (transferencia de electrones entre átomos) [3]. La principal descripción teórica de enlaces químicos es en términos de orbitales moleculares, OM, que son funciones de onda que se extienden a dos o más átomos. Los orbitales moleculares se forman superponiendo todos los orbitales atómicos, OA, de simetría apropiada. A partir de N OA se pueden construir N OM, las expresiones aproximadas de los OM, suelen obtenerse de combinaciones lineales de OA y resolviendo la ecuación de Shrödinger correspondiente, de ellos aproximadamente la mitad son enlazantes y la otra mitad no enlazantes. Los orbitales moleculares se clasifican en orbitales σ (orbitales consimetria cilíndrica respecto a la rotación del eje internuclear, formados por OA, s y $2p_z$), π (los cuales tienen un plano nodal que pasa por el eje internuclear, formados por OA, $2p_x y 2p_y$), y n (que son electrones desapareados que no participan en los enlaces $\sigma \ y \ \pi$) [3].

1.5. Compuestos de coordinación

Utilizaremos el termino complejo para indicar un átomo o ion metálico central rodeado por un conjunto de ligando. Se utilizara compuesto de coordinación para indicar un complejo neutro o compuesto iónico en el que al menos uno de los iones es un complejo [3].

Un complejo metálico está formado por el metal y ciertos iones o moléculas llamadas ligantes sujetos por aquél Figura 1.2(a). Cada ligante L está unido al metal por solapamiento de un orbital vacío del metal con otro ocupado del ligante. (A veces, aparte de este enlace σ también hay uno π que involucra el solapamiento de un orbital lleno del metal con uno vacío del ligante, llamado retro-enlace). Por tanto, las uniones son covalentes, con grados variables de carácter iónico, dependiendo del grado en que las cargas positivas y negativas del metal y los ligantes ayudan a mantenerlos juntos. En algunas moléculas ligantes hay más de un átomo con un par de electrones que puede ser compartido con el metal. El ligante tiene más de un lugar enlazante, por lo que se dice que es bidentado, tridentado etc. Tal ligante puede, por formación de un anillo, sujetar el metal —entre sus dientes— mediante dos (o más) de sus lugares enlazantes. El enlazamiento de este tipo se llama quelación Figura 1.2(b). La quelación da, en general, un complejo mucho más estable que el formado por el enlace de ligantes análogos separados[22].

Los complejos metálicos se caracterizan por su número de coordinación los cuales varían de 2 hasta 12, siendo los números 4, 5 y 6 los más comunes para los iones del bloque d y por su geometría siendo las más comunes la tetraédrica, plana cuadrada, PC, pirámide trigonal PT, pirámide de base cuadrada, PBC, y bipirámide triangular, BPT [3].

Una base de Schiff es un grupo funcional que contiene un doble enlace de carbón-nitrógeno con nitrógeno conectado a un grupo aril o alquil pero no al hidrogeno.Las bases de Schiff tienen la forma general R1R2C=N-R3, donde R3 es un grupo aril o alquil que hace que la base de Schiff sea una imina estable, Figura 1.2(c).



Figura 1.2: (a) Coordinación metal ligante. (b) Quelación metal ligante. (c) Esquema de la base de Schiff.

Capítulo 2 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. La región UV-Vis 200-800 nm del espectro electromagnético, es de interés puesto que como se menciona anteriormente la energía de esta región genera transiciones electrónicas.

2.1. Ley de Beer-Lamber

Considere un sistema de N_0 moléculas por metro cúbico en el estado fundamental y N_1 en el estado excitado. Considere un flujo de fotones dado por la ecuación (2.1) (con unidades de m²s⁻¹) de intensidad I_0 que incide sobre el sistema desde la izquierda [23], Figura 2.1.

$$F_0 = \frac{I_0}{hv} \tag{2.1}$$



Figura 2.1: Sistema a irradiar.

Los fotones viajan a través del sistema una distancia l, éstos pueden ser absorbidos o pueden inducir emisión estimulada, entonces la variación en el tiempo de moléculas en estado excitado, $\frac{N_1}{dt}$ están dadas por:

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{1\to 0}N_1\rho + B_{1\leftarrow 0}N_0\rho \tag{2.2}$$

donde $B_{1\to0} = B_{1\leftarrow0} = \frac{2\pi^2 \mu_{10}^2}{3\epsilon_0 h^2} g(\nu - \nu_{10})$ es el coeficiente de absorción y emisión de Einstein [23] (donde μ_{10} es el momento de transición eléctrico, ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío, h es la constante de Planck y $g(\nu - \nu_{10})$ es un factor de relajación relacionado con el tiempo de vida de la radiación espontánea de un estado exitado a un estado fundamental que es una medida de la probabilidad de absorción o emisión de la luz por un átomo o molécula), $\rho = \frac{I_0}{c} = \frac{F_0 h\nu}{c}$ es la densidad del flujo [23], considerando el valor de el coeficiente de Einstein y la densidad de flujo en la ecuación (2.1) y operando resolvemos que

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma F_0 (N_0 - N_1) \tag{2.3}$$

donde $\sigma = \frac{2\pi^2 \mu_{10\nu}^2}{3\epsilon_0 hc} g(\nu - \nu_{10})$ (en m²) es interpretado como el área efectiva que la molécula presenta ante el flujo de fotones [23] y F_0 es el flujo Incidente. Sea F el flujo incidente sobre un pequeño elemento de volumen de área transversal de 1 m² y de espesor dx, Figura 2.1, entonces el cambio en el flujo es

(

$$dF = \sigma F(N_0 - N_1)dx \tag{2.4}$$

por lo que

$$\frac{dF}{F} = \sigma \left(N_0 - N_1 \right) dx \tag{2.5}$$

Integrando la ecuación (2.5), resolviendo para F y sustituyendo la ecuación (2.1)

$$\int_{F_0}^{F} \left(\frac{dF}{F}\right) = \int_0^l \sigma \left(N_0 - N_1\right) dx \tag{2.6}$$

$$F = F_0 e^{\sigma(N_0 - N_1)l} \tag{2.7}$$

$$I = I_0 e^{\sigma(N_0 - N_1)l}$$
(2.8)

La sección transversal y la concentración se combinan para definir $\alpha = \sigma (N_0 - N_1)$, el coeficiente de absorción, por lo que la ecuación (2.9) se escribir como

$$I = I_0 e^{\alpha l} \tag{2.9}$$

La ecuación (2.9) es equivalente a la versión decimal de la ley Beer-Lambert [24]. Para el caso de disoluciones diluidas, en las que absorbe exclusivamente el soluto de concentración c, se define la absobancia como

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon cl \tag{2.10}$$

si la ecuación (2.10) se expresa en base e se tiene que

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = 2.303\varepsilon cl \tag{2.11}$$

de donde podemos concluir que el exponente $\alpha = 2.303\varepsilon c$.

Si se determina la absorción para todas las λ según la ley de Beer-Lambert y a partir de estos valores la magnitud del coeficiente de extinción molar, ε , especifico de la sustancia se obtiene una curva de absorbancia $A(\lambda)$ y con ello el espectro UV-Vis, no obstante las bandas de absorción se extienden sobre un determinado intervalo de frecuencias por lo que la absortividad molar máxima no es un criterio riguroso de la intensidad de una transición. En general se usa la intensidad oscilatoria f [25] dada por la ecuación (2.12)

$$f = 4.135 \times 10^{-19} \int \varepsilon d\widetilde{\nu} \tag{2.12}$$

la cual es una magnitud más adecuada para estimar la intensidad de una banda, puesto que es una medida adimensional de la probabilidad de transición y clásicamente representa la fracción efectiva de unidades de carga (electrones) que dan lugar a una transición por oscilación. Notemos de la ecuación (2.12) que la intensidad oscilatoria está en función de la integral del coeficiente de extinción molar, respecto de la frecuencia dada por el número de onda $\tilde{\nu}$. Por otro lado de acuerdo a la ecuación (1.33) la probabilidad de absorción es proporcional a $|\langle \psi_m^0 | \mu_x | \psi_n^0 \rangle|^2$ donde μ_x es la componente x del momento dipolar de transición eléctrico μ , por lo que, en general

$$|\boldsymbol{\mu}|^{2} = \left| \langle \psi^{*} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi \rangle \right|^{2} = \left| \int \psi^{*} \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi d\tau \right|^{2} \propto f$$
(2.13)

Ahora por la aproximación de Born-Oppenheimer tenemos que $\psi = \psi_e \psi_s \psi_\nu$ y $\hat{\mu} = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_n$, por lo que

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi_e^* \psi_\nu^* \psi_s^* (\hat{\mu}_e + \hat{\mu}_n) \psi_e \psi_\nu \psi_s d\tau \qquad (2.14)$$

la ecuación (2.10) puede escribirse de la siguiente manera

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi_{\nu}^{*} \psi_{\nu} d\tau_{n} \int \psi_{e}^{*} \hat{\mu}_{e} \psi_{e} d\tau_{e} \int \psi_{s}^{*} \psi_{s} d\tau_{s} + \int \psi_{e}^{*} \psi_{e} d\tau_{e} \int \psi_{\nu}^{*} \hat{\mu}_{n} \psi_{\nu} d\tau_{\nu} \int \psi_{s}^{*} \psi_{s} d\tau_{s}$$
(2.15)

Notemos que μ consta de dos términos, formados por el producto de tres integrales, la primera integral después del signo de más es igual a cero debido a que las funciones de onda electrónicas de estados diferentes son ortogonales, por lo que la ecuación (2.15) puede escribirse como

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi_{\nu}^{*} \psi_{\nu} d\tau_{n} \int \psi_{e}^{*} \hat{\mu}_{e} \psi_{e} d\tau_{e} \int \psi_{s}^{*} \psi_{s} d\tau_{s}$$
(2.16)

de la ecuación (2.16) tenemos que la primera integral es la integral de traslape vibracional, también llamada Franck-Condon. Las dos integrales restantes que contribuyen a la amplitud de probabilidad, determinan las reglas de selección electrónica espacial y de espín. Notemos que la formulación mecánico cuántica del principio de Franck–Condon es el resultado de una serie de aproximaciones, principalmente la asunción de la transición dipolar eléctrica y la aproximación de Born-Oppenheimer. Las transiciones más débiles son las electrónicas de dipolo magnético y cuadrupolo eléctrico junto con la incompleta validez de la factorización de la función de onda total en funciones de onda nuclear, electrónica y de espín significa que las reglas de selección, incluyendo el factor de Franck-Condon, no son estrictamente observadas. Para cualquier transición dada, el valor de la probabilidad de transición es determinado por todas las reglas de selección, sin embargo la selección de espín es el mayor contribuyente, seguido por las reglas de selección electrónicas. El factor de Franck-Condon solo modula débilmente la intensidad de las transiciones, es decir, contribuye con un factor del orden de 1 a la intensidad de las bandas cuyo orden de magnitud es determinado por las otras reglas de selección. La Tabla 2.1 muestra el intervalo de los coeficientes de extinción molar ε para las posibles combinaciones de las reglas de selección de espín y orbital permitidas y prohibidas [25].

Trasiciones	$\varepsilon \; ({\rm mol}^{-1} {\rm cm}^{-1})$
Trasiciones permitidas por espín y	$10^3 a 10^5$
orbitalmente	
Trasiciones permitidas por espín pe-	$10^0 a 10^3$
ro orbitalmente prohibidas	
Trasiciones prohibidas por espín pe-	$10^{-5} a 10^{0}$
ro orbitalmente permitidas	

Tabla 2.1: Intervalo de los coeficientes de extinción de las transiciones electrónicas.

2.2. Reglas de selección para las transiciones

Al igual que en los átomos, en las moléculas diatómicas o en moléculas poliatómicas, se pueden establecer reglas de selección para la transiciones permitidas entre dos estados electrónicos diferente, las reglas de selección del espín, basadas en la ecuación (2.12) establecen que la integral $\int \psi_s^* \psi_s dt'_s$ debe de ser diferente de cero si la transición es permitida. Esta regla es fácil de aplicar, basándonos en la regla de conservación del espín que indican que el espín total S, o la multiplicidad M = 2S + 1 [24], no debe variar durante la transición, según el principio de Franck-Condon [26].

Notemos también que μ también puede desaparecer debido a la simetría de los orbitales, se habla entonces de prohibición de simetría. De la regla de conservación del espín, se encuentra en las moléculas con centro de simetría cuyas funciones de onda son simétricas g (gerade), o asimétricas u (ugerade),

en relación a la inversión respecto al centro de simetría. La regla de conservación del espín indica en este caso que las transiciones electrónicas obedecen las reglas de Laporte Tabla 2.2.

Trasiciones permitidas	Transiciones Prohibidas
$g \rightarrow u$	$g \rightarrow g$
$u \to g$	$u \rightarrow u$

Tabla 2.2: Reglas de Laporte.

Los movimientos de los núcleos también pueden disminuir la simetría, de forma que se pueden observar transiciones prohibidas por simetría. Otra posibilidad para la anulación de μ se dé a través de la llamada exclusión de solapamiento, la cual se hace presente cuando ambos orbitales implicados en la transición electrónica no solapan o solapan poco, en este caso es evidente una trasferencia de carga en la que se produce la trasferencia electrónica de la molécula donadora a una aceptadora. Si se analiza el número de posibilidades de las transiciones electrónicas entre dos orbitales de una molécula, se comprueba entonces que las transiciones electrónicas entre dos orbitales de una molécula, que las transiciones prohibidas son la regla y las permitidas la excepción.

Si uno se imagina la molécula a investigar en un sistema de coordenadas cartesianas, cuyos ejes se determinan, por ejemplo, con la ayuda de los ejes moleculares, se puede separar el μ en sus componentes espaciales $\mu_x \ \mu_y \ y$ μ_z cuando $\mu \neq 0$ al menos una de sus componentes es diferente de cero, supongamos que $\mu_x = \mu_y = 0$ y $\mu_z \neq 0$ por lo que la dirección de la radiación absorbida o emitida se da en la dirección z (de acuerdo con la polarización en ecuación (1.27)), esta anisotropía óptica de las moléculas no se puede observar normalmente [24], debido a que las moléculas no se encuentran orientadas.

Se puede realizar una clasificación de las transiciones electrónicas (bandas) con ayuda de los orbitales moleculares, OM, participantes. Un electrón puede ser excitado a los orbitales σ^* o π^* antienlazantes vacíos desde los orbitales σ o π enlazantes ocupados o desde los orbitales n no enlazantes (pares de electrones sin compartir). Las transiciones electrónicas se expresan de forma $\sigma \to \sigma^*, \pi \to \pi^*, n \to \pi^*$. La posición de las bandas de absorción depende de la energía que requiere la naturaleza de la transición electrónica. La transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$ es de alta energía y ocurre a longitudes de onda $\lambda < 200$ nm. En los compuestos de coordinación con elementos de la primera serie de transición se pueden observar además las transiciones de transferencia de carga ligante metal, TCLM, de transferencia de carga metal ligante, TCML, y las transiciones prohibidas por simetría *d-d*, como se muestra en la Figura 2.2.



Figura 2.2: Orbitales moleculares y transiciones electrónicas.

Un cromóforo es la parte o conjunto de átomos de una molécula responsable de su color [27]. En determinados cromóforos el disolvente tiene una influencia característica, por lo que debe tenerse en cuenta que la obtención de un espectro UV-Vis supone en primer lugar disolver la sustancia en un disolvente adecuado, sin embargo la mayoría de los disolventes orgánicos absorben en el UV, por lo que en la práctica la espectroscopia UV-Vis se ve limitada a longitudes de onda superiores a 200–220 nm. Debido a esto solo algunos grupos funcionales pueden ser determinados por la espectroscopia de UV-Vis, en particular se destacan aquellos con un doble enlace. La presencia de enlaces conjugado con alguno anterior, o la presencia de un grupo auxocromo hace que la longitud de onda, λ , de absorción se desplace hacia una longitud de onda superior, conocido como efecto batocrómico, mientras que un desplazamiento hacia menor longitud de onda, λ , de absorción nos generaría un efecto hipocrómico. Los espectros UV-Vis de los cromóforos son generalmente complejos por la superposición de bandas de absorción para las diferentes transiciones electrónicas.

Capítulo 3 Espectroscopia IR

La espectroscopia de vibraciones fue una de las primeras técnicas espectroscópicas para el estudio y caracterización de materiales, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja, IR. La espectroscopia IR nos permite estudiar la estructura de las moléculas de una especie química de interés, puesto que nos brinda información acerca de los grupos funcionales presentes en ésta, así como de los tipos de enlaces presentes, los cuáles son encontrados de la interpretación de las bandas de absorción.

Como se explicó anteriormente la radiación electromagnética está caracterizada por su longitud de onda λ , frecuencia ν , la constante de la velocidad de la luz c y el número de onda $\tilde{\nu}$ relacionadas por la expresión (1.7). Las vibraciones moleculares ocurren en la región del espectro electromagnético en la región de 4000-400 cm⁻¹. La transición vibracional corresponde a la absorción de radiación electromagnética cuando el momento dipolar de la molécula interacciona con el campo eléctrico de la radiación incidente.

Para explicar las vibraciones de las moléculas en la región del infrarrojo recurrimos a el modelo de la mecánica cuántica para la descripción de una molécula diatómica, tratada con el modelo del oscilador armónico, Figura 3.1



Figura 3.1: Modelo oscilador armónico.

en este modelo las masas m_1 y m_2 representan las masas de los átomos de la molécula diatómica, que pueden moverse a lo largo de un eje molecular y se encuentran unidas por un muelle sin masa que representa el enlace entre los átomos de la molécula, sean x_1 y x_2 las posiciones de las masas m_1 y m_2 , respectivamente a lo largo de el eje molecular, para pequeños desplazamientos el estiramiento y la compresión del muelle, obedece la ley de Hooke dada por

$$F = -\frac{dV(x)}{dx} = -kx \tag{3.1}$$

donde $x = x_1 - x_2$, es la variación de la longitud del muelle respecto de su longitud original, V(x) es la energía potencial, k es la constante de elasticidad del muelle (en Nm⁻¹) que representa la fuerza de la unión entre los átomos de la molécula diatómica. Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. Integrando la ecuación (3.1) obtenemos

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$
 (3.2)

La ecuación (3.2) es la expresión para la energía potencial del sistema Figura 3.1. Por otro lado aplicando la segunda ley de Newton obtenemos

$$F = m_1 \frac{d^2 x_1}{dx_1^2} = -kx_1 \tag{3.3}$$

$$F = m_2 \frac{d^2 x_2}{dx_1^2} = -kx_2 \tag{3.4}$$

integrando las ecuaciones (3.3), (3.4) y resolviendo para x_1 y x_2 , respectivamente encontramos

$$x_1 = A_1 \cos(2\pi\nu + \phi) \tag{3.5}$$

$$x_2 = A_2 \cos(2\pi\nu + \phi) \tag{3.6}$$

donde A_1 y A_2 son las amplitudes de movimiento de las masas m_1 y m_2 , respectivamente. Las ecuaciones (3.5) y (3.6) son soluciones periódicas, de frecuencia y fases iguales, ν , ϕ respectivamente. La energía cinética del sistema está dada por la ecuación (3.7)

$$E = \frac{1}{2}\mu \dot{x}^2 \tag{3.7}$$

El hamiltoniano para el oscilador armónico es [18]

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2x}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$
(3.8)

donde μ es la masa reducida del sistema dada por

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Considerando el hamiltoniano del sistema, ecuación (3.8), la ecuación de Schrödinger para el sistema diatómico es [18]

$$\frac{d^2\psi_{\rm n}}{dx^2} + \left(\frac{2\mu E_{\rm n}}{\hbar^2} - \frac{\mu kx^2}{\hbar^2}\right)\psi_{\rm n} = 0 \tag{3.9}$$

de la ecuación (3.9) podemos mostrar que

$$E_{\rm n} = h\nu \left({\rm n} + \frac{1}{2}\right) \tag{3.10}$$

donde h es la constante de Planck, n = 0, 1, 2,... es el número cuántico asociado a las vibraciones, ν es la frecuencia de vibración de la molécula diatómica, la cual se encuentra diferenciando las ecuaciones (3.5) y (3.6) dos veces y resolviendo para ν , encontramos que

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \tag{3.11}$$

De la ecuación (3.11) tenemos que

$$k = 4\pi^2 \mu \nu^2 \tag{3.12}$$

la relación entre la fuerza de enlace entre los átomos de la molécula diatómica y la frecuencia de resonancia ν está dada por la ecuación (3.12).

La ecuación (3.10) muestra que los niveles energéticos de vibración tiene una separación igual dada por $h\nu$, el estado base tiene el valor mínimo de energía $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ con n = 0. La transición de n = 0 a n = 1 de energía $E_1 = \frac{3}{2}h\nu$ se conoce como transición fundamental, la transición de n = 0 a n = 2 de energía $E_2 = \frac{5}{2}h\nu$ es llamada primer sobretono, la transición de n = 0 a n = 3 de energía $E_3 = \frac{7}{2}h\nu$ es llamada segundo sobretono y así sucesivamente.

Si procedemos en forma similar a la espectroscopia UV-Vis, el momento dipolar de transición, $\boldsymbol{\mu}$, de estados vibracionales ψ_{ν}^* y ψ_{ν} está dado por la ecuación (3.13).

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi_{\nu}^* \hat{\mu}_n \psi_{\nu} d\tau_{\nu} \tag{3.13}$$

Para que la transición fundamental ocurra por absorción de radiación infrarroja, una de las componentes de la ecuación (3.13), ecuaciones (3.14), (3.15)y (3.16) deberá ser diferente de cero [18], [25]

$$\boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{x}} = \int \psi_{\nu}^* \hat{\mu}_{nx} \psi_{\nu} \tau_{\nu} \tag{3.14}$$

$$\boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{y}} = \int \psi_{\nu}^* \hat{\mu}_{ny} \psi_{\nu} \tau_{\nu} \tag{3.15}$$

$$\boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{z}} = \int \psi_{\nu}^* \hat{\mu}_{nz} \psi_{\nu} \tau_{\nu} \tag{3.16}$$

Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal . El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la fuerza de los enlaces químicos.

Es conveniente disponer de un método sistemático para determinar las vibraciones activas y racionalizar el estudio de moléculas más complejas, ya que estas posen muchas posibilidades de vibración. Una molécula formada por N átomos, la cual tiene 3N grados de libertad, pues existen tres coordenadas espaciales independientes. De estos grados de libertad, seis se anulan, tres por el movimiento de traslación y tres por el movimiento de rotación. En moléculas lineales se pierde un grado de libertad más, debido a que el momento de inercia respecto al eje de la molécula es igual a cero [24],[25]. En la Tabla 3.1 se muestran los grados de libertad requeridos para describir los movimientos de una molécula.

Movimiento	Grados de libertad re-	Tipo de molécula
	queridos para descri-	
	bir el movimiento	
Traslación en torno al	3	moléculas lineales y no
centro de masas		lineales
Rotación en torno al	2	moléculas lineales
centro de masas	3	moléculas no lineales
Vibración	3N-5	moléculas lineales
v 101 acton	3N-6	moléculas no lineales

Tabla 3.1: Grados de libertad requeridos para describir una molécula.

Los movimientos vibracionales de una molécula poliatómica pueden parecer complejos e irregulares. Sin embargo existen vibraciones básicas que llevan a la molécula a oscilaciones periódicas en las cuales todos sus núcleos se mueven en fase, es decir, todos ellos pasan por su posición de equilibrio (y también por su posición de máximo desplazamiento) al mismo tiempo. Estas oscilaciones periódicas son llamadas modos normales de vibración. Cualquier vibración arbitraria de la molécula puede ser descrita por una superposición de los modos normales. Los tipos de vibración que pueden tener de las moléculas son de tension y deformación, su descripción y el símbolo por el cual se denotan se mencionan en la Tabla 3.2 [24]. Los tipos de vibración de las moléculas pueden observarse en la Figura 3.2.

CAPÍTULO 3. ESPECTROSCOPIA IR

Tipo	Descripción	Símbolo
de vibración		
Tensión	Los átomos unidos por	ν
	enlaces simples, do-	moléculas lineales
	bles o triples se acer-	moléculas no lineales
	can y alejan siguiendo	
	la dirección del enlace,	
	igual que oscilan dos	
	masas unidas por un	
	muelle.	
Deformación	Los átomos vibran de	δ
Deformación	modo que varían los	moléculas lineales
	ángulos, pero no las	
	longitudes de enlace.	
	En el plano para	γ
	moléculas lineales.	moléculas no lineales
	Fuera del plano para	
	moléculas no lineales.	

Tabla 3.2: Tipos de vibración de las moléculas.



Figura 3.2: Tipo de vibraciones que pueden realizar las moléculas.

Según la simetría podemos clasificar las vibraciones como simétricas, antisimetricas y degeneradas, las descripciones y símbolos (los cuales se usan como subíndices) como se muestra en la Tabla3.3.

Tipo de vibración	Descripción	Símbolo
Simétricas	Las cuales se produ-	s
	cen sin modificar la si-	
	metría molecular.	
Antisimetricas	En las cuales se tie-	as
	ne perdida de simetría	
	molecular.	
Degeneradas	Vibraciones varias que	e
	debido al contenido	
	energético, absorben a	
	la misma frecuencia y	
	conducen a una única	
	banda de absorción.	

Tabla 3.3: Tipos de vibración de las moléculas.

En general la información derivada de los espectros de IR es obtenida por la aplicación del método empírico. La identificación de un compuesto se hace a partir del estudio sistemático del espectro correspondiente, se empieza por identificar los grupos funcionales para esto, se hace uso de tablas de grupos funcionales, donde aparece el número de onda en cm⁻¹ a las que es previsible la aparición de las bandas de absorción de cada uno de los grupos funcionales, considerando que los enlaces próximos pueden modificarlas ligeramente tenemos entonces corrimiento de bandas. La Figura 3.3 muestra la posición de algunos grupos funcionales dependiendo de la simetría de la vibración y tipo enlace.



Figura 3.3: Posición general de algunos grupos funcionales..

En el espectro espectro IR en el intervalo de 4000 cm⁻¹ a 1500 cm⁻¹ se encuentran las bandas de absorción de grupos funcionales asignables según la literatura [28], y por debajo de 1500 cm⁻¹ contienen muchas bandas las cuales caracterizan a la molécula esta región también es conocida como huella dactilar, estas vibraciones dificultan la asignación de bandas, las cuales no se pueden atribuir a vibraciones fundamentales, esto debido a sobretonos y vibraciones de combinación [24]. Un caso especial lo constituye la llamada resonancia de Fermi, que ocurre cuando un sobretono o una vibración de combinación tiene la misma frecuencia que una vibración fundamental, por lo que ambas bandas se separan, entonces observaremos dos señales de intensidad parecida, debido a esto ya no es posible asignar esas bandas a una vibración especifica.

En todos los casos, es importante tener en cuenta que si un espectro no contiene la absorción típica de cierto grupo funcional, la molécula no contiene dicho grupo.

Capítulo 4

Espectroscopia de rayos-X

Una estructura cristalina es una disposición periódica (red cristalina) única de átomos, iones y/o moléculas, las cuales se describe como una estructura altamente ordenada, que se produce debido a la naturaleza intrínseca de sus constituyentes para formar patrones simétricos [29], [30].

Para la disposición periódica o red cristalina existen tres traslaciones no coplanarias que tienen las dimensiones mínimas entre todas las traslaciones posibles de la red, llamadas las traslaciones fundamentales reticulares a, b y c, que forman entre si los ángulos α , β y γ , respectivamente, Figura 4.1. La porción del espacio cristalino limitado por estas traslaciones constituye la celda fundamental cristalina [30].



Figura 4.1: Celda fundamental.

4.1. Difracción de rayos-X

Tras el desarrollo de los primeros difractómetros de alta resolución [31], la difractometría de rayos-X ha demostrado ser un método muy adecuado para el estudio de estructuras cristalinas, capaz de proporcionar información precisa sobre la estructura y simetría molecular.

La cristalografía de rayos-X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos-X a través de un cristal de una muestra sujeta a estudio, el haz es difractado debido a la simetría de agrupación de los átomos. La difracción del haz de rayos-X se produce si la longitud de onda es prácticamente la misma que la distancia que hay entre los los planos cristalinos de reflexión, y debido a la diferencia de caminos ópticos, existirá una diferencia de fases entre los frentes de onda resultantes del haz de rayos-X, ya sean constructivos o destructivos lo cual genera un patrón de difracción, notemos que en nuestra descripción el fenómeno sucede por dispersión y no por la interacción de la radiación con los átomos de la estructura cristalina, esta forma de describir la difracción de los rayos-X esta dada por la Ley de Bragg [29], [30]. W.L Bragg dio una aplicación muy sencilla de los ángulos observados en los haces difractados por un cristal. Supongamos que las ondas incidentes se reflejan especularmente en los planos atómicos paralelos del cristal [29]. Cada uno refleja únicamente una pequeña fracción de la radiación, comportándose, como un espejo ligeramente plateado. Los haces difractados aparecen solamente cuando las reflexiones en los planos atómicos paralelos interfieren constructivamente.



Figura 4.2: Difracción de rayos-X por un cristal.

Consideremos una serie de planos paralelos de una red separados por distancias iguales d. La diferencia de caminos entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes es $2d \operatorname{sen}(\theta)$, donde θ se mide a partir del plano. La interferencia aditiva se encuentra cuando la diferencia de caminos de la radiación difundida por los planos sucesivos es un número entero n de longitud de onda λ . Así pues, la condición para que haya interferencia constructiva de la radiación incidente es [29]

$$2d\mathrm{sen}(\theta) = n\lambda \tag{4.1}$$

Esto es la ley de Bragg. Obsérvese que aun cuando se admite la reflexión en cada plano especular, solamente para ciertos ángulos θ las reflexiones en todos los planos paralelos se suman en fase para producir un haz reflejado intenso (refractado). Naturalmente si cada plano fuera perfectamente reflector, solamente el primero de una serie de planos paralelos podría ver la radiación y reflejaría cualquier longitud de onda. La ley de Bragg es más consecuencia de la periodicidad de la red espacial y no se refiere a la disposición de la base de átomos asociada con cada punto de la red. La composición de la base fija da la intensidad relativa en los diferentes órdenes de difracción n de una familia de planos paralelos. La reflexión de Bragg solo ocurre para longitudes de onda $\lambda < 2d$ es por esto, que no puede utilizarse luz visible y el hecho de usar rayos-X .

4.2. Elementos de simetría molecular

Una operación de simetría es una acción que se realiza sobre un cuerpo dejándolo en una posición indistinguible de la original. La reflexión de una molécula diatómica homonuclear con respecto a un plano normal al eje intermolecular que pasa por el centro del mismo es, por ejemplo, una operación de simetría. Un elemento de simetría es la identidad geométrica (punto, línea o plano) con respecto a las cual se realiza la operación de simetría. En el ejemplo anterior el elemento de simetría es el plano normal al eje intermolecular de la molécula. Hay cinco elementos de simetría diferentes, que son:

1. El eje de simetría de orden n: se denomina también eje de rotación o eje propio, y se representa mediante el símbolo C_n . La operación de simetría que se lleva asociada es una rotación de 360/n grados alrededor del eje en el sentido contrario a las manecillas del reloj, la cual resulta en una posición de la molécula indistinguible de la posición original a pesar de la rotación. Para denotar a las operaciones de simetría se coloca el acento circunflejo sobre el símbolo del elemento de simetría correspondiente. La rotación de orden n es representada, por tanto, de la forma \hat{C}_n .

- 2. Plano de simetría: Se representa mediante el símbolo σ . La operación de simetría que lleva asociada es la reflexión, $\hat{\sigma}$, con respecto al plano de simetría, s un plano de reflexión a través del cual se obtiene una copia idéntica a la molécula original.
- 3. Centro de simetría: Se representa mediante el símbolo *i*. La operación de simetría que lleva asociada es la inversión, \hat{i} , de todos los puntos con respecto al centro de simetría. Si el origen de coordenadas coinciden con el centro de simetría, entonces la inversión reemplaza las coordenadas de cada punto (x, y, z) por las nuevas coordenadas (-x, -y, -z).
- 4. Eje alternante de simetría de orden n: Se denomina también eje de rotación-reflexión o eje impropio, se muestra mediante el símbolo S_n . La operación de simetría que lleva asociada, \hat{S}_n , consiste en rotar primero la molécula en un ángulo de 360/n grados alrededor del eje y después reflejarlo con respecto a un plano perpendicular al eje dejando invariante la posición de la molécula.
- 5. La identidad (E): Consiste en ningún cambio. Toda molécula tiene este elemento y aunque parece físicamente trivial, su consideración es necesaria para la teoría de grupos.

Cuando hay un punto en el espacio que permanece sin cambio en todas las operaciones de simetría, se dice que el objeto tiene simetría puntual. Un grupo de simetría o grupo puntual está constituido por un conjunto de operaciones de simetría, reflexiones, inversiones y rotaciones, generadas por los elementos de simetría. Cada grupo puntual puede descomponerse en patrones de simetría conocidos como representaciones irreducibles, en el sentido de que no pueden descomponerse en formas más sencillas o fundamentales, que ayudan a analizar diversas propiedades moleculares y electrónicas. Los principios de la teoría de grupos indican que el número total de representaciones irreducibles que pertenecen a un grupo puntual será igual al número de tipos o clases de operaciones de simetría que caractericen al grupo [32].

4.3. Elementos de simetría en cristales

El estudio de la cristalografía requiere un cierto conocimiento del grupo de simetría. Las celdas fundamentales de un cristal presentan elementos de simetría [32], que son:

- Eje de simetría. Es una línea imaginaria que pasa a través del cristal, alrededor de la cual, al realizar éste un giro completo, repite dos o más veces el mismo aspecto. Los ejes pueden ser: Monarios, si giran el motivo una vez (360°); Binarios, si lo giran 2 veces (180°); Ternarios, si lo giran 3 veces (120°); Cuaternarios, si lo giran 4 veces (90°); o Senarios, si giran el motivo 6 veces (60°).
- 2. Plano de Simetría. Es un plano imaginario que divide el cristal en dos mitades simétricas especulares, dentro de celda, puede haber múltiples planos de simetría. Se representa con la letra m.
- 3. Centro de simetría. Es un punto dentro de la celda que, al unirlo con cualquiera de la superficie, repite al otro lado del centro y a la misma distancia, un punto similar.

Existen 230 grupos espaciales y según los elementos de simetría que poseen, las posibles agrupaciones de los elementos de simetría son 32 y a éstos corresponden otras tantas clases cristalinas, más una a la que no corresponde ninguno de tales elementos de simetría. Todos los cristales se hallan comprendidos en estas 32 clases que, a su vez, se reagrupan en 7 sistemas (cúbico o manométrico, tetragonal, hexagonal, trigonal o romboédrico, rómbico, monoclínico y triclínico) [29], Tabla 4.

Sistema	Número	Símbolo	Restricciones en los
	de redes	de red	ejes y ángulos
Triclínico	1	P	$a \neq b \neq c$
			$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$
Monoclínico	2	<u>P, C</u>	$a \neq b \neq c$
			$\alpha = \gamma, \beta > 90^{\circ}$
Rómbico	4	$\underline{P, C, I, F}$	$a \neq b \neq c$
			$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
Tetragonal	2	<u>P, I</u>	$a = b \neq c$
			$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Cúbico	3	$\underline{P} \circ \underline{sc}$	a = b = c
		$\underline{I} \circ \underline{b}cc$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
		$\underline{\mathbf{F}} \circ \underline{\mathbf{f}} \mathbf{c} \mathbf{c}$	
Romboédrico	1	R	a = b = c
o Trigonal			$\alpha = \beta = \gamma < 120^{\circ}, \neq 90^{\circ}$
Hexagonal	1	P	$a = b \neq c$
			$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Tabla 4.1: Sistemas Cristalinos.

4.4. Parámetro estructural

El parámetro estructural angular, τ o índice de trigonalidad es un descriptor general de moléculas céntricas pentacoordinadas con geometrías estructurales entre los extremos idealizados de pirámide de base cuadrada, PBC, y bipirámide trigonal, BPT. En un sistema pentacoordinado como el representado en la Figura 6.6, donde M representa al metal, A, B, C, D y E son los ligantes, la geometría PBC ideal está asociada con $\alpha = \beta = 180^{\circ}$, con A como el ligante axial (β es el más grande de los ángulos basales, BMC). Para la geometría BPT perfecta, α es igual a 120° y BMC es el eje principal. En la mayoría de sistemas reales de pirámide cuadrada M es desplazada fuera del plano BCDE hacia A, de modo que estas geometrías C_{4v} usualmente tienen $\alpha = \beta < 180^{\circ}$, y pueden ser caracterizadas por el valor de ($\beta - \alpha$), el cual es 0° para una coordinación C_{4v} y 60° para una coordinación D_{3h} . Addison y colaboradores definen el parámetro geométrico τ definido por la ecuación (4.2) [33], que es aplicable a estructuras pentacoordinadas como un índice del grado de trigonalidad, dentro de la continuidad estructural entre BPT y PBC:

$$\tau = \frac{(\beta - \alpha)}{60} \tag{4.2}$$

donde α y β son los dos ángulos más grandes alrededor del átomo central. Para una geometría PBC perfecta, $\tau = 0$ y para una geometría BPT perfecta $\tau = 1$ [33], [34]. En las moléculas reales pentacoordinadas el parámetro τ se encuentra en el intervalo $0 \le \tau \le 1$ debido a las distorsiones estructurales presentes en la molécula.



Figura 4.3: Sistema pentacoordinado para el factor τ [33].

Capítulo 5

Datos experimentales

En este capitulo se presentan los reactivos empleados, así como los equipos utilizados para la resolución de los espectros electrónicos de ultravioleta visible, UV-Vis e infrarrojo, IR. Se hace una descripción de la metodología utilizada para la síntesis del ligante, también se menciona los perfiles realizados para establecer las condiciones óptimas de reacción del compuesto así como la purificación del mismo. Se establece la nomenclatura para nombrar el producto obtenido y por ultimo se presentan los procedimientos de obtención y tratamiento de los datos de la difracción de rayos-X.

5.1. Reactivos y equipos

5.1.1 Reactivos

Los reactivos $CuCl_2$ anhidro, salicilaldehido, dietilentramina, son obtenidos de Sigma Aldrich con 99 % grado de pureza. Los disolventes dimetilformamida, DMF, dimetilsulfóxido DMF y metanol, MeOH, se adquieren de Fermot, estos son de grado analítico, se emplean directamente y no se realiza ningún tratamiento previo.

5.1.2 Equipos

Punto de fusión, p.f: Equipo de punto de fusión Mel-Temp Laboratory Divises, utilizado un termómetro en el intervalo 0-400°C con un paso de 2°C y tubos capilares de vidrio.

UV-Vis: Espectrofotómetro UV-Visible Cary 50, 200-800 nm, utilizando celdas de cuarzo de 3.5 ml y 1 cm de espesor a 300 K. Disoluciones metanólicas con concentraciones aproximadas en el intervalo 4.02×10^{-3} - 4.16943×10^{-4} M.

IR: Espectrofotómetro FTIR spectrometer EXCALIBUR FTS 3000, 4000-400 $\rm cm^{-1},$ utilizando pastillas de KBr a 300 K.

5.2. Metodología experimental

5.2.1 Síntesis de ligante

El ligante N-(salicilaldehido)dietilentramina, Hsaldien, Figura 1 es sintetizado a partir del salicilaldehido y la dietilentramina en el laboratorio de Materiales Orgánicos, Inorgánicos e Híbridos de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, de acuerdo a la técnica reportada [5].

5.2.2 Síntesis del compuesto de coordinación

Para establecer las condiciones óptimas experimentales de reacción [35], se realizan perfiles de

- Disolventes: Se prueban los disolventes dimetilformamida, dimetilsulfóxido, metanol, etanol, y agua.
- Cantidades de reactivos: Las proporciones de Ligante:Metal que se prueban son 1:1 y 2:1.
- Tiempo: Para el tiempo de reacción se consideran tiempos de reacción comprendidos en el intervalo de una hora a 76 horas.
- Temperatura: La variación térmica de la reacción se prueba a partir de temperatura ambiente hasta 150°C.

A partir de estos perfiles se establecen las condiciones optimas de reacción para la obtención del compuesto. La reacción se reproduce al menos 11 veces utilizando la siguiente metodología: en un matraz de bola de 25 ml se colocan 242.9 mg equivalentes a 1.2569 mmol de ligante Hsaldien, 168.9 mg equivalente a 1.2562 mmol de cloruro de cobre, CuCl2, 3 ml de dimetilformamida,

DFM, como disolvente. Los reactivos y el disolvente se agitan magnéticamente un par de minutos hasta disolver los reactivos, en condiciones normales de reacción. Se obtiene una disolución verde la cual se deja en reposo. Después de 76 horas se observa una cambio en la coloración de la disolución de verde a azul oscuro y la formación de sólidos cristalinos que se nombran como CuH₃saldien. Se filtra por vacío para separar los sólidos cristalinos azules oscuros de la disolución. El rendimiento de la síntesis es de 45 %.

5.3. Difracción de rayos-X

La estructura de CuH₃saldien se resuelve por el método de difracción de rayos-X.utilizando un difractómetro Xcalibur, Atlas, Géminis, CuM α (λ = 1.5418 Å) a 293(2) K. La estructura se resolvió utilizando Olex2 [36], con el programa de ShelXD [37]. La estructura se resuelve por el método directo y se refina por la técnica de mínimos cuadrados sobre F² con el programa ShelXL [38].

Capítulo 6

Resultados y discusión

En este capítulo se presenta la discusión e integración de resultados obtenidos mediante punto de fusión p.f y solubilidad del compuesto, las espectroscópicas UV-Vis, IR y difracción de rayos-X, del compuesto CuH_3 saldien.

6.1. Punto de fusión y solubilidad

Se realizan pruebas de puntos de fusión a cada compuesto cristalino producto de las replicas en la síntesis del compuesto. Un solido es puro si la diferencia de temperaturas de inicio y fin de fusión es menor a 2°C. Se obtiene un valor de punto de fusión, p.f = 202°C para cada muestra obtenida, lo cual indica la pureza del compuesto.

De las pruebas de solubilidad se observa que los sólidos cristalinos azules son solubles en agua destilada, metanol, MeOH, y parcialmente en dimetilsulfoxido, DMSO y dimetilformamida DMF tibios (80°C).

6.2. Difracción de rayos-X

Para ressolver la estructura de CuH₃saldien se utiliza un cristal azul oscuro de dimensiones $0.6994 \times 0.2429 \times 0.0929 \text{ mm}^3$ a 293(2) K usando el método de escaneo ω - 2θ un total de 13400 reflexiones fueron colectadas, 2534 reflexiones independientes fueron colectadas en el intervalo 2θ de 10.52° a 140.152° fueron usadas en la determinación de la estructura, cero restricciones y 164 parámetros. La bondad de ajuste GooF es de 1.008.

Los resultados de rayos-x indican que CuH₃saldien está formado por el cation [Cu(II)H₃saldien H₂O]⁺ e ion de cloro, Cl⁻ es un compuesto molecular mononuclear de Cobre(II), centrosimétrico, formado a través de la coordinación tres átomos de nitrógeno y un oxigeno de la base Schiff Hsaldien y una molécula de agua a un ión de Cobre(II), La fórmula abreviada del compuesto CuH₃saldien es [C₁₁H₁8O₂N₃Cu]·Cl, de acuerdo a las reglas de la IUPAC su nombre es agua-N-(2-hidroxifenilmetenilimino)-1,5-diamina-3 azapentancobre(II) Cloruro. En la Figura 6.1 se presenta el difractograma de CuH₃saldien, muestra la intensidad e índices Miller h, k, l. Los resultados se obtiene para intensidades de ranura fija, sobre un intervalo de 2 θ de 5° a 50° grados con un tamaño de paso de 0.02°, los valores completos se muestra en la Tabla A.1 del apéndice A. Los datos cristalográficos para CuN3H3 se presentan en la Tabla 6.1.



Figura 6.1: Difractograma para la muestra CuH_3 , mostrando la identificación de índices de Miller.

Fórmula	[C11 H18 Cu N3 O2]Cl
Peso(g/mol)	3.232672
Grupo espacial	P 21/c
a(Å)	9.1375(3)
b(Å)	13.8120(4)
c(Å)	10.8268(3)
α (°)	90
β (°)	101.724(3)
γ (°)	90
Ζ	4
T(K)	293(2)

Tabla 6.1: Datos cristalograficos de CuH₃saldien.

De la búsqueda bibliográfica se tiene que a estructura de CuH₃saldien ha sido reportada por Zhu [13]. Es de mencionarse que los métodos de obtención son diferentes. En este trabajo CuH₃saldien se obtiene a partir del ligante Hsaldien y el cloruro de cobre anhidro mientras Zhu lo obtiene a partir del salicilaldehido, dietilentriamina y cloruro de cobre hexahidratado. Una estructura similar es obtenida por Hosseini. En esta estructura en lugar del anion Cl⁻ tiene aniones de nitratos y azidas. En la Figura 6.2 se muestra la estructura de CuH₃saldien obtenida en este trabajo.



Figura 6.2: Estructura de CuH₃saldien, los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

La geometría local del ion de cobre en CuH_3 saldien es de pirámide de base cuadrada, PBC. Los átomos N12-N15-N18-O10 constituyen el plano ecuatorial, el ángulo diedro entre el plano ecuatorial y el anillo aromático es 11.13°. El ión de Cu1 se encuentra localizado a 0.185 Å sobre el plano ecuatorial, donde el oxígeno O3 de la molécula del agua ocupa la posición axial a una distancia de 2.322 À sobre el ión Cu1. Para CuH₃saldien las distancias de enlaces alrededor del ión de Cu1, son N12-Cu1=1.952(2) Å, N15-Cu1=2.009(2)Å, N18-Cu1=2.031(3) Å, O3-Cu1=2.322(2) Å y O10-Cu1=1.9150(3) Å, donde los parámetros atómicos se expresan en la forma 1.952(2)Å que significa 1.952 ± 0.002 Å, Figura 6.3. En la Tabla 6.2 se muestran los valores de las distancias de enlace de los compuestos obtenidos por Hosseini [5] y Zhu, se observa la similitud con estos resultados. Los ángulos de enlaces con vértice en el Cu1 del catión se muestran en la Figura 6.4. Estos también son comparados con los ángulos de enlace de los complejos obtenidos por Hosseini y Zhu, Tabla 6.3, e igualmente se observa la similitud de estos resultados con los obtenidos en este trabajo. Las tablas con las distancias moleculares, ángulos de enlace y ángulos de torsión completas se muestran en en el apéndice A, Tablas A.2, A.3 y A.4, A.5 respectivamente en el apéndice A.



Figura 6.3: Distancias de enlace al ión de cobre del compuesto CuH₃saldien.

	Longitudes de enlace(Å)			
	Longitudes	Hassan	Hai-Liang	
	obtenidas	Hosseini	Zhu	
Cu1-O3	2.322(2)	2.317(1)	2.296(3)	
Cu1-N15	2.009(2)	2.007(1)	1.997(3)	
Cu1-O10	1.915(2)	1.925(1)	1.899(2)	
Cu1-N12	1.952(3)	1.946(1)	1.921(3)	
Cu1-N18	2.031(3)	2.014(1)	2.007(3)	

Tabla 6.2: Comparación de longitudes de enlace.



Figura 6.4: Ángulos de enlace tomando como vértice al ión de cobre del compuesto CuH_3 saldien.

Ángulos de enlace(°)			
	Ángulos	Hassan	Hai-Liang
	obtenidas	Hosseini	Zhu
O3-Cu1-N15	92.39(9)		92.48(10)
O3-Cu1-O10	93.70(8)	95.78(4)	93.38(11)
O3-Cu1-N12	99.10(9)		98.60(10)
O3-Cu1-N18	96.19(9)		96.44(11)
N15-Cu1-O10	173.8(1)	117.58(5)	174.04(12)
N15-Cu1-N12	84.9(1)	84.75(6)	85.06(12)
N15-Cu1-N18	85.3(1)		85.00(12)
O10-Cu1-N12	93.23(9)	93.16(6)	93.01(11)
O10-Cu1-N18	94.9(1)	94.82(6)	95.38(11)
N12-Cu1-N18	162.1(1)	163.91(5)	162.24(12)

Tabla 6.3: Comparación de Ángulos.

Los ángulos más grandes N15-Cu1-O10 = 173.8° y N12-Cu1-N18 = 162.1° se utilizan para calcular el índice de trigonalidad dado por la ecuación (4.2) $\tau = 0.1951$. De acuerdo a Addison cuando $\tau = 0$ se tiene una geometría local de pirámide de base cuadrada perfecta, mientras que si $\tau = 1$ se tiene una geometría bipiramide trigonal perfecta [33]. Así el valor de $\tau = 0.1951$ indica que el Cu1 tiene una geometría local de pirámide de base cuadrada, PBC distorsionada. Lo cual se observa en las Figuras 6.1 y 6.2.

Las investigaciones teóricas reportadas en la literatura muestran que los átomos de hidrógeno desempeñan un papel estructural esencial para mantener a los átomos de oxígeno en su proximidad [39]. En la Figura 6.5 se muestra el empaquetamiento de CuH₃saldien y en la Figura 6.6 las interacciones dipolares de Coulomb observadas en los puentes de hidrógeno [40].



Figura 6.5: Empaquetamiento de CuH₃saldien.

Notemos que el átomo de nitrógeno de la imina es el único que no forma puentes de hidrógeno o de corto alcance. En la Figura 6.5 se observa que los puentes de hidrógeno se forman con los aniones vecinos para formar dímeros. También notemos que los enlaces de hidrógeno de H_2O , NH_2 y el ión de cloro forman una red bidimensional a lo largo de b-c como se muestra en la Figura 6.6 a) y b).



Figura 6.6: Puentes de hidrógeno presentes en CuH_3 saldien vistos desde a) plano b-a en la dirección de c, b) plano c-b en la dirección de a.

6.3. Ultravioleta visible

Los sistemas de compuestos de coordinación con metales de transición presentan estados energéticos d degenerados, que no se encuentran igualmente ocupados y que no son energéticamente estables, en estos casos el teorema de Jahn- Teller predice que el sistema experimentará una distorsión, debido a la presencia de los iones metálicos en la materia que rompen la degeneración de los orbitales atómicos d, resultando un estado energéticamente más estable [3], [25]. Se puede apreciar de los resultados de rayos-X que el compuesto CuH₃saldien presenta distorsión estructural al no encontrarse equidistantes los átomos del ligante con el ión de coordinación, Figura 6.3. En la Figura 6.7 se muestran los espectros UV-Vis en disolución metánolica del ligante Hsaldien y del compuesto CuH₃saldien, ambos en el intervalo 200-800 nm. En la Tabla 6.4 se muestran las longitudes de onda para las cuales se observan los máximos de absorción. Los máximos de absorción de CuH₃saldien observados son similares a los reportados por Hosseini [5] y Plyuta [12] para complejos similares.



Figura 6.7: Espectro UV-Vis del ligante H
saldien y el compuesto ${\rm CuH_3saldien}.$

	$\lambda(\text{nm})$		$\lambda(\text{nm})$
	215		224
Hsaldien	255	CuH_3 saldien	264
	315		359
	405		570

Tabla 6.4: Máximos de absorción para el ligante H
saldien y el compuesto ${\rm CuH_3saldien}.$

Como se mencionó anteriormente la absorción de radiación UV-Vis por una especie absorbente, da lugar a transiciones electrónicas, tal que un electrón de los orbitales σ , π o n puede ser excitado a los orbitales σ^* o π^* vacíos. En los compuestos de coordinación además podemos observar la trasferencia de carga ligante metal, TCLM y la trasferencia de carga metal ligante TCML. También notamos las transiciones prohibidas por simetría d-d, las cuales son descritas por las reglas de selección mencionadas en las Tablas 2.1 y 2.2. En la Figura 6.8(a) se muestra la simulación del espectro UV-Vis experimental (línea en color negro) compuesto CuH₃saldien mediante funciones gaussianas, esto permite conocer la cantidad de transiciones presentes bajo la envolvente (línea en color rojo) con máximos de absorción λ_{max} en 229 nm, 270 nm, 370 nm y 575 nm donde cada gaussiana representa una transición. En la figura 6.8(b) se muestra la simulación (línea en color rojo) de la banda d-dexperimental (línea en color negro) mediante dos bandas gaussinas con los máximos de absorción λ_{max} en 576 nm y 722 nm, las cuales nos permitan asignar las transiciones de trasferencia de carga ligante metal, TCLM, $\pi \rightarrow d$ en 360 nm y la transición de trasferencia de carga metal ligante, TCML, $d \rightarrow$ π no observable en 324 nm. Para la simulación de las bandas experimentales se utiliza el programa Origin Pro 8.



Figura 6.8: a) Simulación de bandas del espectro UV-Vis experimetal de CuH₃saldien. b) Simulación de la banda d-d experimental.

Utilizando la información de los espectros de UV-Vis en disolución y la información de su simulaciones por gaussianas, se realiza la asignación de las traiciones electrónicas correspondientes a cada una de las bandas de absorción presentes las cuales se muestran en la Tabla 6.5.

λ (nm)	$\varepsilon \times 10^3 (\mathrm{M}^{-1} \mathrm{cm}^{-1})$	Transición
224	9.66005	$\pi \to \pi^*$
264	4.84786	$n \rightarrow \pi$
335	no observable	$d \to \pi$
366	1.84319	$\pi \to d$
570	0.51774	$d \rightarrow d$

Tabla 6.5: Longitudes de onda, coeficiente de extinción molar y tipo de transición asignables a las bandas del espectro UV-Vis.

6.4. Infrarrojo

Cuando una molécula es irradiada por rayos infrarrojos cuya frecuencia varía continuamente, la molécula absorbe ciertas frecuencias, esto provoca que los enlaces de las moléculas pasen de su estado vibracional fundamental a un estado vibracional excitado. Físicamente dos átomos enlazados se modelan como un oscilador armónico simple en el cual el enlace representa al muelle del oscilador con constante de fuerza k y el valor de la frecuencia de resonancia está dado por la ecuación (3.11). En la Figura 6.9 incisos (a) y (b) se presentan los espectro de IR del ligante Hsaldien y del compuesto de CuH₃saldien, respectivamente en el intervalo 4000-400 cm⁻¹. Se analizan y se asignan las bandas correspondientes a cada grupo funcional el ligante Hsaldien como del compuesto de coordinación CuH₃saldien. En la Tabla 6.6 se presenta un resumen de las asignaciones de las bandas más significativas.



Figura 6.9: Espectros de IR, a) Ligante Hsaldien, b) CuH₃saldien.

Grupo funcional	Hsaldien	CuH ₃ saldien
ν (O-H)	3423	
ν (N-H)	3371	3371
$\nu_{\rm ar}(\text{C-H})$	3068	3097
$\nu(CH_2-N)$	2854	2881
ν (C=N)	1620	1645
$\nu_{\rm ar}({\rm C=C})$	1581	1600
ν (O-H)		1475
$\nu_{\rm ar}(\text{C-OH})$	1274	
ν (C-N)	1205	1197
ν (C-O)		1163, 1134, 1475
$\delta(\rm NH)$	848	829
$\gamma(CH_2)$	748	775
$\delta_{oop}(O-H)$	642	642
ν (Cu-0)		470
ν (Cu-N)		468

Tabla 6.6: Asignación de las principales bandas IR en cm⁻¹ observadas para el ligante Hsaldien y el compuesto CuH₃saldien.

En la Figura 6.9 a) y b) se observa cómo hay un cambio en la forma de línea entre el espectro del ligante Hsaldien y el espectro del compuesto CuH₃saldien esto se debe a que el ligante libre tiene más grados de libertad que el del compuesto permitiéndole promediar más las transiciones vibracionales contrario a lo que sucede con el del compuesto donde la transiciones vibracionales se resuelven mejor por la tensión que se genera cuando se coordina al Cu(II) [24]. Se realiza un análisis comparativo con ayuda de la Tabla 6.5, se observa que las bandas características del ligante Hsaldien están presentes también en el espectro del compuesto CuH₃saldien. La ausencia de la banda de vibración del O-H en 1274 $\rm cm^{-1}$ del fenol del Hsaldien en el espectro del compuesto CuH_3 saldien, Figura 6.8 b) indica que el fenol se desprotona y se coordina al ión de cobre a través del oxígeno. Este resultado es congruente por la aparición de la banda de vibración de tensión del C-O a 1475 $\rm cm^{-1}$. La presencia de la banda en 1599 $\rm cm^{-1}$ correspondiente a la vibración del agua [41] informa que el compuesto CuH₃saldien tiene agua solvatada o coordinada en su estructura. De los resutados de difracción de rayos-X se sabe que CuH₃saldien tiene una molécula de agua coordinada al ión de cobre

En la Figura 6.9 la banda de N-H es totalmente apreciable por la disminución de la banda de O-H. Las bandas de vibraciones de Cu-O 470 cm y Cu-N 468 nm son reportadas por [5] y sugieren que las vibraciones de tensión en estos tipos de compuesto se encuentran en el intervalo de 500 a 400 cm⁻¹. Se pueden observar dos bandas vibracionales en 470 cm⁻¹ y 468 cm⁻¹, estas bandas son asignadas a la vibración del enlace Cu-O y Cu-N respectivamente. La presencia de las bandas Cu-O y Cu-N confirman la coordinación del ion metálico al ligante.

Capítulo 7 Conclusiones

Se obtienen las condiciones experimentales óptimas para la obtención del compuesto CuH₃saldien por síntesis tradicional. Se caracteriza físicamente al complejo CuH₃saldien por punto de fusión obteniéndose p.f = 202°C. De las pruebas de solubilidad, se tiene que CuH₃saldien es soluble en agua, metanol y parcialmente en dimetiformamida y dimetilsulfóxido tibios (~ 80°C). De los estudios estructurales y espectroscopicos UV-Vis e IR se concluye que:

Se resuelve la estructura por difracción de rayos-X del compuesto CuH₃saldien. CuH₃saldien es un complejo de coordinación mononuclear formado por el catión [Cu(II)H₃saldien H₂O]⁺ y un ión de cloro, Cl⁻. El compuesto CuH₃saldien es pentacoordinado con geometría local del ión de cobre de pirámide de base cuadrada distorsionada, de acuerdo al valor de $\tau = 0.1951$.

De la caracterización electrónica de CuH₃saldien mediante la espectroscopia de ultravioleta visible, se observa que el espectro en disolución del compuesto CuH₃saldien es típico de compuestos pentacoordinados de cobre con geometría local de pirámide de base cuadrada. En espectro se identifican las transiciones $\pi \to \pi^*$, $n \to \pi^*$, $\pi \to d$ y $d \to d$. Se concluye que los resultados de ultravioleta visible confirman los resultados obtenidos por difracción de rayos-X.

De la caracterización electrónica de CuH_3 saldien mediante la espectroscopia de infrarrojo, en el espectro del compuesto CuH_3 saldien se observan las vibraciones de los grupos funcionales presentes en el ligante, excepto la vibración de C-OH que indica la coordinación del Hsaldien al ión de cobre a través del oxígeno. Esto es confirmado por la presencia de la banda la de vibración de cobre-oxígeno, además la presencia de la banda de vibración cobre-nitrógeno confirman la coordinación del ligante con el ión metálico de cobre. Se concluye que los resultados de infrarrojo confirman los resultados obtenidos por difracción de rayos-X.

Finalmente, con la integración de los resultados de difracción de rayos-X, ultravioleta visible e infrarrojo se concluye que es posible obtener un compuesto de coordinación de cobre a partir de ligantes donadores de densidad electrónica y sales de cobre. Adicionalmente se prueba que es posible obtener el mismo compuesto por dos métodos de síntesis diferentes.

Apéndice A

Datos cristalográficos

d (Å)	Ι	h k l	2θ
8.94687	1015.99	$1 \ 0 \ 0$	9.86
8.40952	7344.51	011	10.52
7.50912	6864.04	1 1 0	11.78
6.906	2594.18	020	12.8
6.68927	10000	11-1	13.22
5.78645	3784.72	$0\ 2\ 1$	15.3
5.68716	5271.27	111	15.56
5.46683	865.794	$1 \ 2 \ 0$	16.2
5.30046	1193.7	$0 \ 0 \ 2$	16.72
5.12492	375.491	12-1	17.28
4.72674	1710.44	1 1 -2	18.76
4.63025	5885.85	$1 \ 2 \ 1$	19.6
4.47344	451.207	$2 \ 0 \ 0$	19.84
4.24317	933.602	21-1	20.92
4.09377	5816.34	$1 \ 3 \ 0$	21.7
3.94413	1103.35	13-1	22.52
3.82289	61.6672	20-2	23.24
3.58925	1143.82	1 2 2	24.78
3.453	6694.8	040	25.78
3.36324	1204.89	221	26.48
3.28322	7250.11	041	27.14
3.20295	595.031	23-1	27.82
3.00591	1395.88	113	29.7
2.98229	2571.44	3 0 0	29.94
2.80716	805.056	13-3	31.84
2.69457	1578.65	10-4	33.22
2.59803	1002.91	15-1	34.5
2.42896	388.796	33-2	36.98
2.28011	674.148	34-1	39.48
2.25369	1348.58	41-1	39.96
2.17632	396.121	$0\ 5\ 3$	41.46
2.06361	788.541	21-5	43.84
2.02659	958.486	3 5 0	44.68
2.01186	1536	$4\ 3\ 0$	45.02
1.95508	602.77	$1 \ 1 \ 5$	46.4
1.91055	708.285	17-1	47.56
1.83371	425.014	14-5	49.68

Tabla A.1: Espaciado d $({\rm \AA}),$ la intensidad I e índices Miller h, k, l.

APÉNDICE A. DATOS CRISTALOGRÁFICOS

	Ángulos de	enlace(°)	
O3-Cu1-N15	92.39(9)	N15-C16-C17	108.4(3)
O3-Cu1-O10	93.70(8)	H16A-C16-H16B	108.3
O3-Cu1-N12	99.10(9)	H16A-C16-C17	110
O3-Cu1-N18	96.19(9)	H16B-C16-C17	110
N15-Cu1-O10	173.8(1)	N18-C17-C16	109.7(3)
N15-Cu1-N12	84.9(1)	N18-C17-H17A	109.7
N15-Cu1-N18	85.3(1)	N18-C17-H17B	109.7
O10-Cu1-N12	93.23(9)	C16-C17-H17A	109.7
O10-Cu1-N18	94.9(1)	C16-C17-H17B	109.8
N12-Cu1-N18	162.1(1)	H17A-C17-H17B	108.2
Cu1-O3-H3A	110.6	O10-C4-C9	123.9(3)
Cu1-O3-H3B	110.9	O10-C4-C5	118.4(3)
НЗА-ОЗ-НЗВ	108	C9-C4-C5	117.7(3)
Cu1-N15-H15	107.9	C4-C9-C8	119.1(3)
Cu1-N15-C16	108.1(2)	C4-C9-C11	123.6(3)
Cu1-N15-C14	107.7(2)	C8-C9-C11	117.3(3)
H15-N15-C16	108	С9-С8-Н8	119
H15-N15-C14	107.9	C9-C8-C7	121.9(3)
C16-N15-C14	116.9(2)	H8-C8-C7	119.1
Cu1-O10-C4	127.4(2)	С8-С7-Н7	120.5
Cu1-N12-C13	112.0(2)	C8-C7-C6	119.0(3)
Cu1-N12-C11	126.5(2)	H7-C7-C6	120.5
C13-N12-C11	121.5(3)	С7-С6-Н6	119.6
Cu1-N18-H18A	109.9	C7-C6-C5	120.8(3)
Cu1-N18-H18B	109.9	H6-C6-C5	119.6
Cu1-N18-C17	108.7(2)	C4-C5-C6	121.6(3)
H18A-N18-H18B	108.3	C4-C5-H5	119.2
H18A-N18-C17	110	C6-C5-H5	119.2
H18B-N18-C17	110	N12-C11-C9	125.3(3)
N12-C13-H13A	110.2	N12-C11-H11	117.4
N12-C13-H13B	110.2	C9-C11-H11	117.4
N12-C13-C14	107.9(3)	N15-C14-C13	108.6(3)
H13A-C13-H13B	108.4	N15-C14-H14A	110
H13A-C13-C14	110.1	N15-C14-H14B	110
H13B-C13-C14	110.1	C13-C14-H14A	110
N15-C16-H16A	110.1	C13-C14-H14B	109.9
N15-C16-H16B	110	H14A-C14-H14B	108.4

Tabla A.2: Ángulos de enlace entre átomos de la estructura cristalina.

Longitudes de enlace(Å)			
Cu1-O3	2.322(2)	C16-H16A	0.97
Cu1-N15	2.009(2)	C16-H16B	0.97
Cu1-O10	1.915(2)	C16-C17	1.512(4)
Cu1-N12	1.952(3)	C17-H17A	0.971
Cu1-N18	2.031(3)	C17-H17B	0.97
O3-H3A	0.877	C4-C9	1.418(4)
O3-H3B	0.876	C4-C5	1.406(4)
N15-H15	0.981	C9-C8	1.415(5)
N15-C16	1.478(5)	C9-C11	1.440(4)
N15-C14	1.469(4)	C8-H8	0.93
O10-C4	1.323(4)	C8-C7	1.365(4)
N12-C13	1.467(4)	C7-H7	0.931
N12-C11	1.279(4)	C7-C6	1.393(5)
N18-H18A	0.97	C6-H6	0.93
N18-H18B	0.971	C6-C5	1.377(5)
N18-C17	1.481(4)	C5-H5	0.93
C13-H13A	0.97	C11-H11	0.93
C13-H13B	0.97	C14-H14A	0.97
C13-C14	1.511(5)	C14-H14B	0.969

Tabla A.3: Longitudes de enlace de los átomos de la estructura cristalina.

	Ángulo de torsión(°)				
N15-Cu1-O3-H3A	-12.2	Cu1-N12-C13-H13A	-151.7		
N15-Cu1-O3-H3B	-132	Cu1-N12-C13-H13B	88.8		
O10-Cu1-O3-H3A	166.9	Cu1-N12-C13-C14	-31.4(3)		
O10-Cu1-O3-H3B	47.1	C11-N12-C13-H13A	27		
N12-Cu1-O3-H3A	73	C11-N12-C13-H13B	-92.6		
N12-Cu1-O3-H3B	-46.8	C11-N12-C13-C14	147.3(3)		
N18-Cu1-O3-H3A	-97.7	Cu1-N12-C11-C9	-1.4(4)		
N18-Cu1-O3-H3B	142.5	Cu1-N12-C11-H11	178.7		
O3-Cu1-N15-H15	1.5	C13-N12-C11-C9	-179.9(3)		
O3-Cu1-N15-C16	-115.1(2)	C13-N12-C11-H11	0.3		
O3-Cu1-N15-C14	117.8(2)	Cu1-N18-C17-C16	32.0(3)		
O10-Cu1-N15-H15	-170.3	Cu1-N18-C17-H17A	-88.6		
O10-Cu1-N15-C16	73.1(9)	Cu1-N18-C17-H17B	152.7		
O10-Cu1-N15-C14	-54(1)	H18A-N18-C17-C16	-88.3		
N12-Cu1-N15-H15	-97.5	H18A-N18-C17-H17A	151		
N12-Cu1-N15-C16	146.0(2)	H18A-N18-C17-H17B	32.3		
N12-Cu1-N15-C14	18.8(2)	H18B-N18-C17-C16	152.4		
N18-Cu1-N15-H15	97.5	H18B-N18-C17-H17A	31.8		
N18-Cu1-N15-C16	-19.1(2)	H18B-N18-C17-H17B	-86.9		
N18-Cu1-N15-C14	-146.2(2)	N12-C13-C14-N15	47.3(3)		
O3-Cu1-O10-C4	-102.5(2)	N12-C13-C14-H14A	167.7		
N15-Cu1-O10-C4	69.2(9)	N12-C13-C14-H14B	-73.1		
N12-Cu1-O10-C4	-3.2(2)	H13A-C13-C14-N15	167.6		
N18-Cu1-O10-C4	160.9(2)	H13A-C13-C14-H14A	-72		
O3-Cu1-N12-C13	-84.2(2)	H13A-C13-C14-H14B	47.2		
O3-Cu1-N12-C11	97.2(2)	H13B-C13-C14-N15	-72.9		
N15-Cu1-N12-C13	7.4(2)	H13B-C13-C14-H14A	47.5		
N15-Cu1-N12-C11	-171.1(3)	H13B-C13-C14-H14B	166.7		
O10-Cu1-N12-C13	-178.4(2)	N15-C16-C17-N18	-49.0(3)		
O10-Cu1-N12-C11	3.0(3)	N15-C16-C17-H17A	71.6		
N18-Cu1-N12-C13	64.4(4)	N15-C16-C17-H17B	-169.7		

Tabla A.4: Ángulos de torsión entre átomos de la estructura cristalina.

Ángulo de torsión(°)					
N18-Cu1-N12-C11	-114.2(4)	H16A-C16-C17-N18	71.4		
O3-Cu1-N18-H18A	-155	H16A-C16-C17-H17A	-168		
O3-Cu1-N18-H18B	-35.8	H16A-C16-C17-H17B	-49.3		
O3-Cu1-N18-C17	84.6(2)	H16B-C16-C17-N18	-169.4		
N15-Cu1-N18-H18A	113.1	H16B-C16-C17-H17A	-48.7		
N15-Cu1-N18-H18B	-127.7	H16B-C16-C17-H17B	70		
N15-Cu1-N18-C17	-7.3(2)	O10-C4-C9-C8	-178.8(3)		
O10-Cu1-N18-H18A	-60.7	O10-C4-C9-C11	1.0(5)		
O10-Cu1-N18-H18B	58.4	C5-C4-C9-C8	-0.6(4)		
O10-Cu1-N18-C17	178.8(2)	C5-C4-C9-C11	179.2(3)		
N12-Cu1-N18-H18A	56.2	O10-C4-C5-C6	178.4(3)		
N12-Cu1-N18-H18B	175.3	O10-C4-C5-H5	-1.7		
N12-Cu1-N18-C17	-64.3(4)	C9-C4-C5-C6	0.1(4)		
Cu1-N15-C16-H16A	-79	С9-С4-С5-Н5	-180		
Cu1-N15-C16-H16B	161.7	С4-С9-С8-Н8	-179.2		
Cu1-N15-C16-C17	41.4(3)	C4-C9-C8-C7	0.7(4)		
H15-N15-C16-H16A	164.4	С11-С9-С8-Н8	1		
H15-N15-C16-H16B	45.2	C11-C9-C8-C7	-179.2(3)		
H15-N15-C16-C17	-75.2	C4-C9-C11-N12	-1.2(5)		
C14-N15-C16-H16A	42.6	C4-C9-C11-H11	178.7		
C14-N15-C16-H16B	-76.7	C8-C9-C11-N12	178.6(3)		
C14-N15-C16-C17	162.9(3)	C8-C9-C11-H11	-1.5		
Cu1-N15-C14-C13	-40.6(3)	С9-С8-С7-Н7	179.8		
Cu1-N15-C14-H14A	-161	C9-C8-C7-C6	-0.1(5)		
Cu1-N15-C14-H14B	79.7	Н8-С8-С7-Н7	-0.3		
H15-N15-C14-C13	75.7	H8-C8-C7-C6	179.8		
H15-N15-C14-H14A	-44.7	С8-С7-С6-Н6	179.5		
H15-N15-C14-H14B	-164	C8-C7-C6-C5	-0.5(5)		
C16-N15-C14-C13	-162.4(3)	Н7-С7-С6-Н6	-0.4		
C16-N15-C14-H14A	77.2	H7-C7-C6-C5	179.6		
C16-N15-C14-H14B	-42.1	C7-C6-C5-C4	0.5(5)		
Cu1-O10-C4-C9	1.8(4)	C7-C6-C5-H5	-179.5		
Cu1-O10-C4-C5	-176.4(2)	H6-C6-C5-C4	-179.5		

Tabla A.5: Ángulos de torsión entre átomos de la estructura cristalina.

Bibliografía

- [1] J. H. LALENA and D. A. CLEARY, *Química Orgánica.*, Wiley-Interscience, 2005.
- [2] C. BISWAS, M. G. B. DREW and A. GHOSH, *Inorg. Chem.*, 47, 2008, 4513–4519.
- [3] D. F. SHRIVER, P. W. ATKINS and C. H. LANGFORD, *Química Inorgánica.*, Reverté, España, 1997.
- [4] J. E. HUHEEY, E. A. KEITER and A. R. L. KEITER, *Inorganic Che*mistry: Principles of structure and reactivity., 2008, 4th edition, Harper Collins College Publishers, USA, 1993.
- [5] HASSAN HOSSEINI-MONFARED, SOHAILA ALAVI and MILOSZ SICZEK, Chinese Journal of Catalysis., 2013, 34, 1456-1461.
- [6] SOMDATTA GHOSH, JORDI CIRERA, MICHAEL A. VANCE, TETSUYA ONO,KIYOSHI FUJISAWA and EDWARD I. SOLOMON, J. AM. CHEM. SOC., 2013, 130, 1456-1461.
- [7] JULIETA GRADINARU, ALESSANDRA FORNI, VADIM DRUTA, FRAN-CESCA TESSORE, SANDRO ZECCHIN, SILVIO QUICI and M. J. KNAPP, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 4422–4429.
- [8] M. E. GERMAIN, T. R. VARGO, P. G. KHALIFAH and NICOLAE GARBALAU, *Inorg. Chem.*, 2007, 47, 884-895.
- [9] ROBERT J. P. CORRIU, EMMANUELLE LANCELLE-BELTRAN, AHMAD MEHDI, CATHERINE REYE, STEPHANE BRANDES and NICOLAE GAR-BALAU, Chem. Mater., 2003, 15, 3152-3160.

- [10] BRIAN A. JAZDZEWSKI, PATRICK L. HOLLAND, MAREN PINK, VIC-TOR G. YOUNG, JR., DOUGLAS J. E. SPENCER and WILLIAM B. TOL-MAN, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 6097-6107.
- [11] SHREELEKHA ADSULE, VIVEK BARVE, DI CHEN, FAKHARA AHMED, Q. PING DOU, SUBHASH PADHYE and FAZLUL H. SARKAR, J. Med. Chem., 2006, 49, 7242-7246.
- [12] NATALIYA I. PLYUTA, JULIA A. RUSANOVA, SVITLANA R. PETRU-SENKO and IRINA V. OMELCHENKO, *Acta Cryst.*, 2014, **70**, 330-331.
- [13] HAI-LIANG ZHU, SU-YUE LI, ZHEN-DONG WANG and FENG YANG, Journal of Chemical Crystallography., 2004, **34**, 203-206.
- [14] B. KRATOCHVIL, J. ONDRACEK, J. NOVOTNY and V. HA-BER, International Union of Crystallography ., 1991, 47, 2207-2209.
- [15] KUN CHEN and JIAN-HUA WANG, Acta Cryst., 2006, 62, 2305–2306.
- [16] HUA-WEI ZHANG, SHA HU, LI-NA ZHANG and RUI-QIN FANG, Acta Cryst., 2006, 62, 1275–1277.
- [17] D. GARNOVSKII, B. I. KHARISOV, G. GOJON-ZORRILLA and D. A. RUSS GARNOVSKII, Chem. Rev., 64, 201–221, 1995.
- [18] J. MICHAEL HOLLAS, Modern spectroscopy., Fourth Edition, John Wiley & Sons, 2004, 3-20.
- [19] W. O. GEORGE and P. S. MCINTYRE Infrared spectroscopy., Jhon Wile & Sons, 1987.
- [20] ALBERTO REQUENA Y JOSÉ ZÚÑIGA, Espectroscopía., Pearson Prentice Hall, 2004, 53-58.
- [21] IRAN N. LEVINE Química Cuántica., Pearson Prentice Hall, 2001, 268-273.
- [22] R. T. MORRISON and R. N. BOYD, Principles of Inorganic Materials Design., Pearson Educación, 1998.
- [23] PETER F. BERNATH Spectra of atoms and molecules., Second Edition, Oxford University Press, 2005, 3-20.

- [24] MANFRED HESSE, HERBERT MEIER and BERND ZEEH, Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica., 2nd Edition, Síntesis S. A., España, 1999.
- [25] R. S. DRAGO, *Physical Methods for Chemists.*, Second Edition, Saunders College Publishing, 1992.
- [26] GORDON .M BARROW, Introduction to Molecular Spectroscopy., Mc Graw-Hill, 1964.
- [27] BHUPINDER MEHTA and MANJU MEHTA, Organic Chemistry., PHI Learning Pvt, Ltd, 2005.
- [28] E. PRETSCH, P.BÜHLMANN and C. AFFOLTER, Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data., Third Edition, Springer, 2000.
- [29] CHARLES KITTEL, Introduction to Solid State Physics., Eighth Edition, Wiley, 2004.
- [30] J.R. HOOK and H.E. HALL, Solid State Physics., 2nd Edition, Manchester Physics Series, John Wiley & Sons, 2010.
- [31] W J BARTELS, Characterization of Thin Layers on Perfects Crystals with a Multipurpose High Resolution X Ray Diffractometer., J.Vac.Sci.Technol, 1, 338, 1983.
- [32] F.A COTTON, La teoría de grupos aplicada a la Química., Limusa, México, 1991.
- [33] A. W. ADDISON, T. NAGESWARA RAO LAMPORT, JAN REEDIJK, JA-COBUS VAN RIJN and GERRIT C. VERSCHOOR, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1984, 1349-1356.
- [34] A. ROMERO, L. M. SALAS, M. QUIRÓS, M. P. SÁNCHEZ, J. RO-MERO and D. MARTÍN, *Inorg. Chem.*, 33, 5477-5481, 1994.
- [35] DOUGLAS C. MONTGOMERY, Diseño y análisis de experimentos., Limusa Wiley, México, 2004.
- [36] DOLOMANOV, O.V., BOURHIS, L.J., GILDEA, R.J, HOWARD, J.A.K and PUSCHMANN, H, J. Appl. Cryst., 2009, 42, 339-341.

- [37] SHELDRICK, G.M, Acta Cryst., 2008, 64, 112-122.
- [38] SHELDRICK, G.M, Acta Cryst., 2015, 71, 3-8.
- [39] C. DESPLANCHES, E. RUIZ, A. RODRÍGUEZ-FORTEA and S. ALVA-REZ, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 5197–5205.
- [40] D. BRAGA and F. GREPIONIK, Acc. Chem. Res., 2000, 33, 601–608.
- [41] M. DÍAZ PEÑA and A. ROIG MUNTANER, Química Física., Alhambra Universidad, España, 1972.