



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio espectroscópico de nuevos
compuestos de coordinación de vanadio**

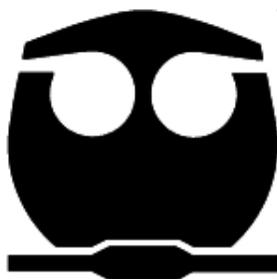
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A:

PAMELA ELIZABETH JIMÉNEZ CRUZ



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PROFESORES

PRESIDENTE: Dra. Lena Ruiz Azuara

VOCAL: Dra. Silvia E. Castillo Blum

SECRETARIO: Dr. José Federico del Río Portilla

1er. SUPLENTE: Baldomero Gómez Reyes

2º SUPLENTE: Adrián Espinoza Guillen

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

División de Estudios de Posgrado
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
Facultad de Química
Ciudad Universitaria
Universidad Nacional Autónoma de México

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Silvia E. Castillo Blum

SUSTENTANTE:

Pamela Elizabeth Jiménez Cruz

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|-----------|
| 1. Abreviaturas | 1 |
| 2. Introducción | 4 |
| 2.1. Generalidades del vanadio | 4 |
| 2.2. Importancia biológica del vanadio | 5 |
| 2.2.1. Vanadio-nitrogenasa | 5 |
| 2.2.2. Haloperoxidasas dependientes de vanadio | 5 |
| 2.2.3. Aplicación catalítica de los compuestos de vanadio | 6 |
| 3. Antecedentes | 7 |
| 3.1. Antecedentes | 7 |
| 3.2. Importancia farmacéutica del vanadio | 7 |
| 3.2.1. Ligantes empleados en la química de coordinación del vanadio | 8 |
| 3.2.2. Compuestos de vanadio | 10 |
| 4. Objetivos | 11 |
| 4.1. Objetivos generales | 11 |
| 4.2. Objetivos específicos | 11 |
| 5. Procedimiento experimental | 12 |
| 5.1. Equipos y materiales empleados | 12 |
| 5.1.1. Susceptibilidad magnética | 12 |
| 5.1.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear | 12 |
| 5.1.3. Espectroscopía UV-visible | 12 |
| 5.1.4. Difracción de Rayos X | 12 |
| 5.1.5. Resonancia Paramagnética Electrónica | 13 |
| 5.1.6. Espectrometría de masas | 13 |

| | |
|---|------------|
| 5.2. Síntesis de ligantes | 14 |
| 5.3. Síntesis de acetilacetonato de vanadilo | 15 |
| 5.4. Síntesis de compuestos de coordinación de V(IV) y V(V) | 16 |
| 6. Resultados y análisis de resultados | 21 |
| 6.1. Caracterización de los ligantes | 21 |
| 6.2. Caracterización del acetilacetonato de vanadilo, VO(acac) ₂ | 62 |
| 6.3. Nuevos compuestos de coordinación de vanadio(IV) y (V) | 64 |
| 6.3.1. Compuestos de coordinación bajo condiciones atmosféricas | 65 |
| 6.3.2. Compuestos de vanadio (V) | 82 |
| 7. Perspectivas y Conclusiones | 83 |
| 7.1. Conclusiones | 83 |
| 7.2. Perspectivas | 83 |
| 8. ANEXOS | 84 |
| 8.1. Espectros de los ligantes | 84 |
| 8.2. Caracterización del acetilacetonato de vanadilo | 98 |
| 8.3. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) | 100 |
| 8.4. Resonancia Paramagnética Electrónica | 104 |
| 8.5. Valores cristalográficos de VO1 | 105 |
| Referencias bibliográficas | 106 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| 5.1. Síntesis de los ligantes | 14 |
| 5.2. Síntesis del acetilacetionato de vanadilo | 15 |
| 5.3. Síntesis de compuestos de coordinación de vanadio(V) | 16 |
| 6.1. Estructura del ligante 1 | 22 |
| 6.2. Estructura del ligante 2 | 23 |
| 6.3. Estructura del ligante 3 | 24 |
| 6.4. Estructura del ligante 4 | 24 |
| 6.5. Estructura del ligante 5 | 25 |
| 6.6. Espectro de RMN- ¹ H de L1 | 32 |
| 6.7. Espectro de RMN- ¹³ C de L1 | 33 |
| 6.8. Espectro COSY de L1 | 34 |
| 6.9. Espectro HSQC de L1 | 35 |
| 6.10. Espectro HSQC de L1 en el intervalo 6.80-7.80 ppm | 36 |
| 6.11. Espectro HMBC de L1 | 37 |
| 6.12. Espectro HMBC de L1 en el intervalo 12.55-13.20 ppm | 38 |
| 6.13. Espectro de RMN- ¹ H de L4 | 44 |
| 6.14. Espectro de RMN- ¹³ C de L4 | 45 |
| 6.15. Espectro COSY de L4 | 46 |
| 6.16. Espectro HSQC de L4 | 47 |
| 6.17. Espectro HSQC de L4 en el intervalo de 6.4-7.8 ppm | 48 |
| 6.18. Espectro HMBC de L4 | 49 |
| 6.19. Espectro de RMN- ¹ H del L5 | 55 |
| 6.20. Espectro de RMN- ¹³ C de L5 | 56 |
| 6.21. Espectro COSY de L5 | 57 |
| 6.22. Espectro HSQC de L5 | 58 |
| 6.23. Espectro HSQC de L5 en el intervalo de 6.5-8.0 ppm | 59 |
| 6.24. Espectro HMBC de L5 | 60 |

| | |
|--|----|
| 6.25. Espectro amplificado HMBC de L5 | 61 |
| 6.26. Espectro de IR del VO(acac) ₂ | 63 |
| 6.27. Espectro UV-visible del VO(acac) ₂ | 64 |
| 6.28. Espectro de IR del ligante y compuesto de coordinación 1 | 69 |
| 6.29. Espectro de IR del ligante y compuesto de coordinación 1 | 71 |
| 6.30. Espectro de IR del ligante y compuesto de coordinación 2 | 72 |
| 6.31. Espectro UV-vible de los compuestos de coordinación en DMSO, 10 ⁻³ M | 74 |
| 6.32. Espectro UV-vible de los compuestos VO1, VO2 y VO3 en DSMO, 10 ⁻³ M | 74 |
| 6.33. Espectro EPR del compuesto VO1 a 150 K | 77 |
| 6.34. Espectro EPR simulado y experimental del compuesto VO(L1) a 150 K | 79 |
| 6.35. Estructura cristalina del compuesto VO1 | 80 |
| 6.36. Estructura del compuesto VO4 | 82 |
| 8.1. Espectro completo de RMN- ¹ H del L1 | 84 |
| 8.2. Espectro COSY completo del L1 | 85 |
| 8.3. Espectro HSQC completo del L1 | 86 |
| 8.4. Espectro HMBC completo del L1 | 87 |
| 8.5. Espectro RMN- ¹ H del L2 | 88 |
| 8.6. Espectro RMN- ¹³ C del L2 | 89 |
| 8.7. Espectro RMN- ¹ H del L3 | 90 |
| 8.8. Espectro RMN- ¹³ C del L3 | 91 |
| 8.9. Espectro completo de RMN- ¹ H del L4 | 92 |
| 8.10. Espectro COSY completo del L4 | 93 |
| 8.11. Espectro HSQC completo del L4 | 94 |
| 8.12. Espectro completo de RMN- ¹ H del L5 | 95 |
| 8.13. Espectro COSY completo del L5 | 96 |
| 8.14. Espectro HSQC completo del L5 | 97 |

TABLAS

| | |
|---|-----|
| 6.1. Desplazamientos químicos de los átomos de carbono en L1, calculados y simulados. | 28 |
| 6.2. Análisis elemental | 66 |
| 6.3. Espectrometría de masas, masa/carga (m/z, amu) | 68 |
| 6.4. Bandas de absorción principales, presentes en los espectros de infrarrojo | 73 |
| 6.5. Factores g de los compuestos | 78 |
| 6.6. Constantes de acoplamiento A de los compuestos | 78 |
| 8.1. Cálculo de la susceptibilidad magnética del acetilacetato de vanadilo | 99 |
| 8.2. Valores cristalográficos de VO1 | 105 |

ABREVIATURAS

| | |
|-------------------------|---|
| <i>RMN</i> | Resonancia Magnética Nuclear |
| <i>RPE</i> | Resonancia Paramagnética Electrónica |
| <i>DM</i> | Diabetes Mellitus |
| <i>DMSO</i> | dimetil sulfóxido |
| <i>IR</i> | Espectroscopía de absorción Infrarrojo |
| <i>UV</i> | Espectroscopía de absorción ultravioleta |
| <i>MHz</i> | Mega Hertz |
| <i>VOSO₄</i> | Sulfato de vanadilo |
| <i>CaCl₂</i> | Cloruro de calcio |
| δ | Desplazamiento químico |
| <i>DFT</i> | Funcionales de la densidad |
| <i>COSY</i> | Espectroscopía correlacionada, por sus siglas en inglés |
| <i>HSQC</i> | Correlación Heteronuclear Cuántica Individual, por sus siglas en inglés |

HMBC Correlación Heteronuclear de Enlace Múltiple, por sus siglas en inglés

μ_{ef} momento efectivo

L1 Ligante 1 [$C_{20}H_{16}N_2O_2$]: N,N-bis(2-hidroxibencilideno)-1,2-fenilendiimino

L2 Ligante 2 [$C_{20}H_{16}N_2O_4$]: N,N-bis(2,4-dihidroxibencilideno)-1,2-fenilendiimino

L3 Ligante 3 [$C_{22}H_{20}N_2O_4$]: N,N-bis(2-hidroxi-4-metoxibencilideno)-1,2-fenilendiimino

L4 Ligante 4 [$C_{20}H_{16}N_2O_4$]: N,N-bis(2,3-dihidroxibencilideno)-1,2-fenilendiimino

L5 Ligante 5 [$C_{20}H_{20}N_2O_4$]: N,N-bis(2-hidroxi-3-metoxibencilideno)-1,2-fenilendiimino

VO1 Compuesto dinuclear uno $\{[C_{20}H_{14}N_2O_2]OV - (\mu - O) - VO[C_{20}H_{14}N_2O_2]\}$:
 μ -oxo-bis[N,N-bis(2-oxibencilideno)-1,2-fenilendiiminoxovanadio(V)]

VO2 Compuesto dinuclear dos $\{[C_{20}H_{14}N_2O_4]OV - (\mu - O) - VO[C_{20}H_{14}N_2O_4]\}$:
 μ -oxo-bis[N,N-bis(2-oxi-4-hidroxibencilideno)-1,2-fenilendiiminoxovanadio(V)]

VO3 Compuesto dinuclear tres $\{[C_{22}H_{18}N_2O_4]OV - (\mu - O) - VO[C_{22}H_{18}N_2O_4]\}$:
 μ -oxo-bis[N,N-bis(2-oxi-4-metoxibencilideno)-1,2-fenilendiiminoxovanadio(V)]

VO4 Compuesto dinuclear cuatro $\{[C_{20}H_{14}N_2O_4]OV - (\mu - O) - VO[C_{20}H_{14}N_2O_4]\}$:
 μ -oxo-bis[N,N-bis(2-oxi-3-hidroxibencilideno)-1,2-fenilendiiminoxovanadio(V)]

VO5 Compuesto dinuclear cinco $\{[C_{22}H_{18}N_2O_4]OV - (\mu - O) - VO[C_{20}H_{18}N_2O_4]\}$:
 μ -oxo-bis[N,N-bis(2-oxi-3-metoxibencilideno)-1,2-fenilendiiminoxovanadio(V)]

VO1a Compuesto mononuclear uno $[C_{20}H_{14}N_2O_2]VO$:
N,N-bis(2-oxibencilideno)-1,2-fenilendiiminoxovanadio(IV)

VO2a Compuesto mononuclear dos $[C_{20}H_{14}N_2O_4]VO$:
N,N-bis(2-oxi-4-hidroxibencilideno)-1,2-fenilendiiminoxovanadio(IV)

VO3a Compuesto mononuclear tres $[C_{22}H_{18}N_2O_4]VO$:
N,N-bis(2-oxi-4-metoxibencilideno)-1,2-fenilendiiminoxovanadio(IV)

VO4a Compuesto mononuclear cuatro $[C_{20}H_{14}N_2O_4]VO$:
N,N-bis(2-oxi-3-hidroxibencilideno)-1,2-fenilendiiminoxovanadio(IV)

VO5a Compuesto mononuclear cinco $[C_{20}H_{20}N_2O_4]VO$:
N,N-bis(2-oxi-3-metoxibencilideno)-1,2-fenilendiiminoxovanadio(IV)

INTRODUCCIÓN

2.1. Generalidades del vanadio

El vanadio es un elemento que pertenece a los metales de transición. Su número atómico es 23 y tiene un peso atómico de 50.94 g mol^{-1} . Es considerado un elemento traza para algunos organismos vivos. Dicho metal, es el segundo más abundante, después del molibdeno, en el agua de mar.

Posee una química redox muy versátil, los estados de oxidación que puede presentar van desde -3, -1, 0, +1, +2, +3, +4, hasta +5. Sin embargo, bajo condiciones fisiológicas estándar (pH 3-7, atmósfera aeróbica, disoluciones acuosas, temperatura ambiente) los estados de oxidación más plausibles, termodinámica y cinéticamente hablando son +3, +4 y +5. Los compuestos de coordinación que ya se han sintetizado, así como los que se hallan en sistemas biológicos, muestran que el vanadio se enlaza preferencialmente a átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre.

El vanadio +5 puede adoptar diversas geometrías: tetraedro, octaedro, bipirámide trigonal y bipirámide pentagonal, mientras que el vanadio +4, es menos flexible y puede formar compuestos con geometría pirámide de base cuadrada o bien, si el número de coordinación del compuesto es seis, un octaedro distorsionado [Thompson and Orvig, 2001].

En disoluciones acuosas podemos encontrar el vanadio +5 en forma de vanadato, una mezcla de $[H_2VO_4]^-$ y $[HVO_4]^{2-}$, y al vanadio +4 en forma de vanadilo, VO^{2+} . Mientras el V(IV) posee un electrón desapareado en su capa de valencia *d*, el V(V) no posee ninguno. De forma que, el V(IV) es una especie paramagnética

y el V(V) diamagnética.

Una de las técnicas que se emplean para estudiar sustancias paramagnéticas es la resonancia paramagnética electrónica (RPE) y, para el análisis de sustancias diamagnéticas es la resonancia magnética nuclear (RMN). Ambas técnicas son empleadas en este trabajo de investigación.

2.2. Importancia biológica del vanadio

Existen dos clases de enzimas que contienen al vanadio dentro de su estructura. La vanadio-nitrogenasa y las haloperoxidasas dependientes de vanadio.

2.2.1. Vanadio-nitrogenasa

La nitrogenasa es una metaloproteína que varía en cuanto a los cofactores metálicos que posee, dado que pueden estar compuestas por: Mo y Fe, V y Fe o Fe solamente.

La principal función de esta metaloproteína es la conversión del nitrógeno atmosférico en amonio (NH_4^+) o amoníaco (NH_3) mediante la reducción del nitrógeno.

Se ha reportado que mediante el ciclo de nitrógeno, la V-nitrogenasa puede fijar desde la atmósfera al suelo por año, alrededor de 10^8 toneladas de nitrógeno. Dicha fijación enzimática ocurre a temperatura ambiente y a una presión de 0.8 atm [Crans et al., 2004].

2.2.2. Haloperoxidasas dependientes de vanadio

Existe una clasificación basada en el organismo en el que se encuentren: las peroxidases de alga, que pueden contener iodo o bromo y las peroxidases de hongo, que poseen cloro [Rehder, 2003]. Sin embargo, existe otra clasificación que depende de su estructura. Se dice que existen tres clases de haloperoxidasas, dos de ellas contienen un grupo prostético, en la primera este grupo corresponde a un grupo hemo, mientras que la segunda contiene un ión vanadato. La tercer clase de halo-

peroxidasas son las llamadas libres de metales y han sido descritas recientemente. Las haloperoxidasas son enzimas que catalizan la oxidación de un haluro por peróxido de hidrógeno al ácido hipohaluro (de la forma HOX) correspondiente, que al final es utilizado para la halogenación de ciertos substratos.



La evidencia espectroscópica ha demostrado hasta el momento que el estado de oxidación del vanadio permanece siempre como V(V), es decir, no cambia durante la catálisis. El metal en este caso actúa como ácido de Lewis y no como centro activo redox.

2.2.3. Aplicación catalítica de los compuestos de vanadio

Otro aspecto de interés para los científicos que llevan décadas en el empleo y desarrollo de nuevos compuestos de coordinación de vanadio es la función catalítica que han demostrado poseer, algunos han sido empleados como catalizadores en la oxidación de compuestos que poseen azufre.

Dichas reacciones se vuelven importantes para los procesos que implican la producción de gasolina con bajo contenido de azufre, prioritariamente porque lo anterior implica un beneficio para el medio ambiente [Ogunlaja et al., 2012].

ANTECEDENTES

3.1. Antecedentes

En la parte introductoria se describió la existencia e importancia biológica de compuestos naturales de vanadio presentes en algunos seres vivos. En este capítulo se esbozará el tipo de compuestos de vanadio sintéticos, que diversos grupos de investigación han desarrollado, para profundizar en la función catalítica y medicinal que presenta dicho metal.

3.2. Importancia farmacéutica del vanadio

Desde el siglo XX, el modo de vida en todas las naciones del mundo cambió y con ello se hicieron presentes muchas enfermedades degenerativas y crónicas. La diabetes es una de ellas.

La diabetes mellitus (DM) es clasificada, generalmente, como diabetes tipo uno o insulino dependientes, causada por la destrucción de las células pancreáticas B; y diabetes tipo dos, no insulino dependientes, causada por el envejecimiento, obesidad, estrés y algunos otros factores ambientales.

La diabetes que no es tratada, puede causar complicaciones secundarias severas, tales como la ceguera, aterosclerosis (endurecimiento de las arterias), disfunción y falla renal, y anomalías en el corazón.

Mientras la diabetes mellitus tipo uno es tratada con inyecciones de insulina, la diabetes mellitus tipo dos es tratada por diversos agentes terapéuticos sintéticos.

En 1899, veintitrés años antes de que fuera empleada la insulina para el trata-

miento de la DM por Banting y Best, investigadores franceses reportaban ya, que la ingesta de metavanadato de sodio ($NaVO_3$) por humanos con DB, mostraba mejoría en ellos [Sakurai et al., 2006].

Para que los compuestos de coordinación puedan fungir como agentes terapéuticos sintéticos deben poseer ciertas características: tener un peso molecular bajo, ser neutros, así como ser termodinámicamente e hidrolíticamente estables en agua. De igual forma, deben ser capaces de atravesar membranas, generalmente por difusión pasiva.

Existen tres clases generales de compuestos que contienen vanadio y que son de interés debido a que son agentes potenciadores de la insulina: (1) sales inorgánicas de vanadio, tanto aniónicas como catiónicas, derivados de vanadatos o del vanadilo, (2) complejos producidos a partir de la reacción entre vanadio(V) y peróxido de hidrógeno y (3) compuestos de coordinación de vanadio(IV) con ligantes quelantes [Thompson et al., 1999].

3.2.1. Ligantes empleados en la química de coordinación del vanadio

Como se comentó en el capítulo anterior, el vanadio suele coordinarse a ligantes donadores de nitrógeno, oxígeno y azufre.

Existen diversos ligantes que cumplen tal característica. Los ligantes que por excelencia suelen emplearse en los trabajos de investigación sobre el vanadio son las bases de Schiff. Las bases de Schiff ($RHC=NR$) son compuestos orgánicos sintetizados a partir de la condensación de una amina primaria y un aldehído.

Son especialmente empleadas aquellas bases de Schiff tetradentadas, que suelen poseer un grupo donador N_2O_2 , por la gran capacidad que muestran para coordinarse a diferentes iones metálicos. Características importantes de estas bases son, la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares y la coexistencia de diferentes formas isoméricas.

Las bases de Schiff que poseen dos grupos imina con un grupo hidroxilo en la posición orto de manera respectiva, son de interés principalmente por la existencia de enlaces de hidrógeno ($O - H \cdots H$) y también debido a la presencia de tautomerismo entre las formas ceto-amina y enol-imina. [Mota et al., 2012]

Como se verá más adelante, los ligantes que se decidieron emplear en este trabajo de investigación son bases de Schiff tetradentadas, como las descritas arriba.

Otro tipo de ligantes que han demostrado ser apropiados para la síntesis de compuestos de vanadio empleados como potenciadores de la insulina son las pironas y pridionas, dado que pueden ser ligantes aniónicos, bidentados (O, O') y por ende quelantes, como por ejemplo; las 3-hidroxi-4-pironas. El compuesto denominado maltol (3-hidroxi-2-metil-4-pirona, Hma) y sus derivados poseen una intrínseca bioactividad moderada y un perfil de toxicidad bajo.

El bis(maltolato)-oxovanadio(IV) que consiste de un grupo vanadilo [VO^{2+}] enlazado al anión maltol es el compuesto más empleado y probado de muchos complejos de vanadio propuestos como potenciadores de insulina. La geometría que presenta este compuesto es pirámide de base cuadrada, con dos ligantes maltolato en un arreglo trans, que conforman la base de la pirámide, y el grupo vanadilo axial a éstos.

El acetilacetato y sus derivados son también compuestos que se han empleado como ligantes para la síntesis de compuestos de vanadio.

El acetilacetato de vanadilo, $VO(acac)_2$, fue reportado por primera vez aproximadamente un siglo atrás; sin embargo, no fue sino hasta hace poco que se descubrió su posible uso como agente potenciador de la insulina. De una serie de compuestos sintetizados con este ligante y dos de sus derivados, se sabe por una parte que son compuestos mononucleares con una geometría pirámide cuadrada distorsionada, con los dos átomos de oxígeno coordinados en el plano ecuatorial y en el ápice de la pirámide el grupo oxo; y por la otra se sabe que los derivados que poseen sustituyentes diferentes al hidrógeno, por ejemplo, metilo y etilo.

[Thompson and Orvig, 2001]

3.2.2. Compuestos de vanadio

En el grupo de investigación de OGUNLAJA, Adeniyi S. [Ogunlaja et al., 2012] se reportaron las estructuras cristalinas de dos compuestos de coordinación de vanadio(IV), uno polimérico y otro monomérico, este último es uno de los compuestos descritos también en la presente tesis. Dicho compuesto, es nombrado como $V^{IV}O(\text{sal-HBPD})$. Sin embargo, el método para su síntesis difiere en la sal de partida y en la condiciones de reacción, ya que ellos parten del $[V^{IV}OSO_4]$ y emplean para la síntesis reflujo durante seis horas; mientras que nosotros partimos de $[VO(\text{acac})_2]$ y condiciones de trabajo más suaves, como lo es agitación.

Ellos reportan que las frecuencias de estiramiento para el compuesto monomérico y polimérico son 976 cm^{-1} y 982 cm^{-1} de manera respectiva.

Reportan que en el espectro de absorción electrónica que obtuvieron para el compuesto monomérico se observan tres banda, mismas que son características de un compuesto de coordinación de oxovanadio con geometría de base cuadrada y número de coordinación cinco. Es decir, una banda en 405 nm, otra en 558 nm y una tercera en 635 nm.

Otro grupo de investigación que también se da a la tarea de sintetizar compuestos de vanadio es el grupo de Coletti [Coletti et al., 2012]. Este grupo trabaja con dos bases de Schiff que también son empleadas en este trabajo de investigación. Sin embargo, el compuesto de vanadio de partida que emplean es el $V(\text{acac})_3$.

Los compuestos de vanadio(IV) los obtienen a partir de agitación constante durante una noche, empleando como disolvente el metanol, el precipitado que obtienen y recolectan después de que precipita es color verde. Lo filtran, lo lavan con diétil éter y los secan.

OBJETIVOS

4.1. Objetivos generales

Sintetizar compuestos de coordinación de vanadio con bases de Schiff. Caracterizar los nuevos compuestos mediante técnicas analíticas y espectroscópicas: Análisis elemental, espectrometría de masas, susceptibilidad magnética, espectroscopía de infrarrojo (IR), espectroscopía de absorción UV visible, resonancia magnética nuclear (RMN), resonancia paramagnética electrónica (EPR) y en caso de obtenerse cristales adecuados, difracción de rayos X de monocristal.

4.2. Objetivos específicos

Síntetizar cinco bases de Schiff y caracterizarlas mediante las técnica mencionadas arriba, mismos que fungirán como ligantes tetradentados.

Sintetizar compuestos de vanadio(IV) y (V) y caracterizarlos.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1. Equipos y materiales empleados

5.1.1. Susceptibilidad magnética

Las mediciones de susceptibilidad magnética fueron realizadas con una balanza Johnson Matthey tipo MSB modelo MK II, empleando el método de Gouy.

5.1.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros de los ligantes L1, L4 y L5 se realizaron en un equipo JEOL ECA de 500 MHz. Mientras que los espectros de los ligantes L2 y L3 fueron obtenidos en un equipo VARIAN Unity INOVA de 400 MHz. Todos los espectros se obtuvieron en disolución, empleando dimetilsulfóxido deuterado (d_6) como disolvente y tetrametilsilano como referencia externa.

El tetrametilsilano es empleado para anclar las señales de los protones.

5.1.3. Espectroscopía UV-visible

Los espectros electrónicos en UV-visible se realizaron en disolución, empleando dimetilsulfóxido como disolvente. Se empleó un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 de diodos con control de temperatura Peltier Hewlett Packard 89090A.

La cubeta empleada fue de cuarzo. La longitud del paso óptico de dicha cubeta es de 10 mm.

5.1.4. Difracción de Rayos X

EL cristal del compuesto VO1 que se colocó en una fibra de vidrio se estudió con un difractómetro Oxford Diffraction Gemini A con un detector de área CCD (mo-

nocromador: grafito, $\lambda_{MoK\alpha}=0.71073 \text{ \AA}$) equipado con una fuente de rayos X en un tubo sellado a 130 K.

Los programas CrysAlisPro y CrysAlis RED fueron empleadas para la colección e integración de datos.

5.1.5. Resonancia Paramagnética Electrónica

Los espectros se obtuvieron en el espectrómetro Bruker Elexsys E-500 a 150 K. Las muestras antes de ser analizadas se congelaron en nitrógeno. Es decir, las muestras fueron analizadas en estado sólido en forma de vidrio.

5.1.6. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de alta resolución se obtuvieron por LC/MSD TOF en un instrumento *Agilent Technologies* con ESI como fuente de ionización, utilizando DMSO como disolvente.

5.2. Síntesis de ligantes

Se sintetizaron cinco ligantes, bases de Schiff, mediante las reacciones de condensación entre el aldehído correspondiente y la 1,2-fenilendiamina (véase Figura 5.1). Se colocó en masa, para cada reacción, en un matraz bola; 1×10^{-2} moles de 1,2-fenilendiamina por 2×10^{-2} moles de aldehído; como lo indica la estequiometría de la reacción. En todos los casos, las condiciones de reacción fueron refluxos durante seis horas; empleando etanol como disolvente.

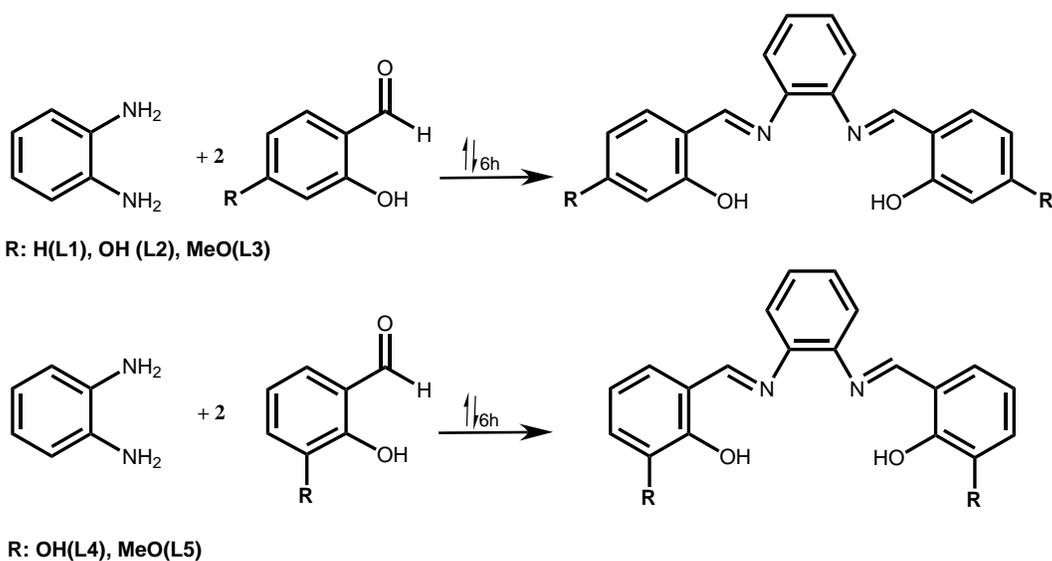


Figura 5.1: Síntesis de los ligantes

5.3. Síntesis de acetilacetonato de vanadilo

Se pesaron 3.0612 g (1.13×10^{-2} moles) de $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en una balanza analítica, mismos que se colocaron en un matraz bola y a los cuales se le agregaron 3 mL de H_2O (medidos con probeta). Posteriormente se agregó a dicha mezcla 5 mL de etanol (medidos con pipeta volumétrica).

Dicho matraz se colocó bajo agitación constante. En seguida, se agregó a la mezcla de reacción: 2.5 mL de 2,4-pentanodiona (2.4×10^{-2} moles).

Pasados treinta minutos, se midió el pH de la disolución con tiras de papel pH. Para asegurar que el compuesto precipite completamente el pH debe ser de aproximadamente 6; dado que la disolución resultante tenía pH de 2 se le agregó una disolución previamente preparada de carbonato de potasio, K_2CO_3 1.2 M, hasta obtener el pH deseado. Durante la adición de la disolución de carbonato de potasio se observó la formación de un gas, que corresponde a dióxido de carbono como producto de la reacción (véase Figura 5.2). Cuando ya no se observa más burbujeo, podemos dar por concluida la reacción.

El precipitado obtenido se filtra y se lava con agua fría, para recrystalizarse al final de diclorometano/hexano. La recrystalización es el proceso en el cual se pierde mucho producto.

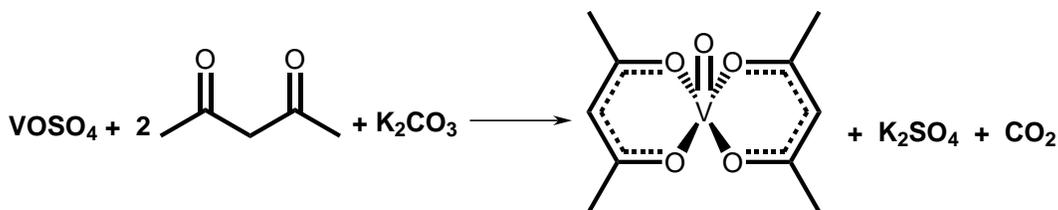


Figura 5.2: Síntesis del acetilacetonato de vanadilo

5.4. Síntesis de compuestos de coordinación de V(IV) y V(V)

Se sintetizaron diez compuestos de coordinación de vanadio bajo condiciones atmosféricas.

Para cada una de las reacciones se colocaron en masa 1×10^{-3} moles de acetilacetato de vanadilo en un matraz bola de 50 mL y se agregó un volumen de 20 mL de etanol. Dicha mezcla se puso en una parrilla de agitación. Posteriormente, se agregó a la mezcla de reacción, 1×10^{-3} moles de ligante (base de Schiff). Se dejó en agitación constante durante veinticuatro horas.

Al final de cada una de las reacciones, se observó la precipitación de un sólido color verde, mismo que fue filtrado y lavado con etanol frío.

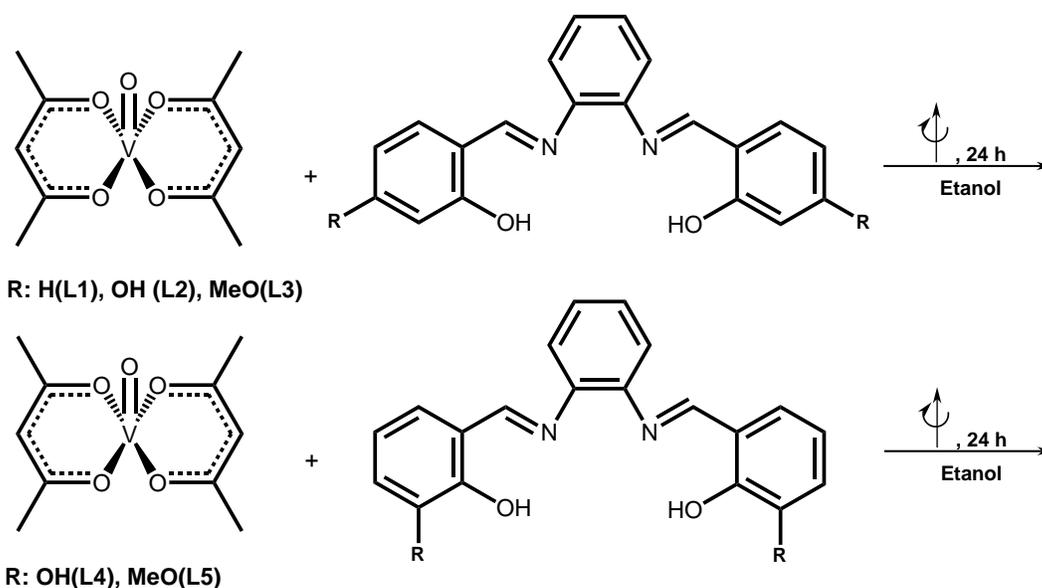


Figura 5.3: Síntesis de compuestos de coordinación de vanadio(V)

Compuestos de la primera serie

Compuesto 1, (VO1)

Se colocaron 0.1997 g (7.54×10^{-4} mol) de $\text{VO}(\text{acac})_2$ en un matraz bola, a dicho matraz se le adicionaron en un inicio 5 mL de etanol, finalmente se agregaron 0.2390 g (7.55×10^{-4} mol) de L1 y 15 mL más de disolvente. El color que adquiere en un principio la mezcla de reacción es verde, el mismo que posee el producto final. Al final de la reacción se obtuvieron 0.2705 g de producto color verde. El rendimiento de la reacción fue de 44.6 %.

Compuesto 2, (VO2)

Se colocaron 0.2646 g (9.99×10^{-4} mol) de $\text{VO}(\text{acac})_2$ en un matraz bola, a dicho matraz se le adicionaron en un inicio 5 mL de etanol, finalmente se agregaron 0.3497 g (1.00×10^{-3} mol) de L2 y 15 mL más de disolvente en el matraz bola. El color que adquiere en un principio la mezcla de reacción es verde, el mismo que posee el producto final. Al final de la reacción se obtuvieron 0.3905 g de producto color verde. El rendimiento de la reacción fue de 43.6 %.

Compuesto 3, (VO3)

Se colocaron 0.2660 g (1.00×10^{-3} mol) de $\text{VO}(\text{acac})_2$ en un matraz bola, a dicho matraz se le adicionaron en un inicio 5 mL de etanol, finalmente se agregaron 0.3799 g (1.01×10^{-3} mol) de L3 y 15 mL más de disolvente. El color que adquiere en un principio la mezcla de reacción es verde, el mismo que posee el producto final. Al final de la reacción se obtuvieron 0.4050 g de producto color verde. El rendimiento de la reacción fue de 45.1 %.

Compuesto 4, (VO4)

Se colocaron 0.2663 g (1.00×10^{-3} mol) de $\text{VO}(\text{acac})_2$ en un matraz bola, a dicho matraz se le adicionaron en un inicio 5 mL de etanol, finalmente se agregaron 0.3717 g (1.07×10^{-3} mol) de L4 y 15 mL más de disolvente. El color que adquiere en un principio la mezcla de reacción es verde, el mismo que posee el producto final. Al final de la reacción se obtuvieron 0.4051 g de producto color verde. El

rendimiento de la reacción fue de 45.0 %.

Compuesto 5, (VO5)

Se colocaron 0.2662 g (1.00×10^{-3} mol) de $\text{VO}(\text{acac})_2$ en un matraz bola, a dicho matraz se le adicionaron 5 mL de etanol, finalmente se agregaron 0.3821 g (1.02×10^{-3} mol) de L5 y 15 mL más de disolvente. El color que adquiere en un principio la mezcla de reacción es verde, el mismo que posee el producto final. Al final de la reacción se obtuvieron 0.1613 g de producto color verde. El rendimiento de la reacción fue de 17.6 %.

Compuestos de la segunda serie

La estequiometría de estas reacciones no fue igual que la empleada para la primera serie, es decir, en esta serie se colocó un exceso del 10(%) de cada uno de los ligantes que fungieron como reactivos para asegurar que el acetilacetonato de vanadilo reaccionara completamente optimizando así la reacción.

Compuesto 6, (VO1a)

Se colocaron 0.2618 g (9.88×10^{-4} mol) de $\text{VO}(\text{acac})_2$ en un matraz bola, posteriormente se adicionaron 5 mL de etanol, dicho matraz se colocó en agitación constante, finalmente se agregaron 0.3480 g (1.10×10^{-3} mol) de L1 y 15 mL más de disolvente. Al final de la reacción se obtuvo una suspensión, que después de filtrarse se aislaron primero 0.0115 g de producto. A la suspensión filtrada se le agregaron unas gotas de cloroformo para que precipitara el sólido. Se obtuvieron 0.3373 g de producto, es decir, de un sólido color verde. El rendimiento de la reacción fue de 85.6 %.

Compuesto 7, (VO2a)

Se colocaron 0.2642 g (1.00×10^{-3} mol) de $\text{VO}(\text{acac})_2$ en un matraz bola, posteriormente se adicionaron 5 mL de etanol, dicho matraz se colocó en agitación constante, finalmente se agregaron 0.3841 g (1.10×10^{-3} mol) de L2 y 15 mL más de disolvente. Al final de la reacción se obtuvieron 0.4516 g de producto color verde. El compuesto obtenido presentó impurezas.

Compuesto 8, (VO3a)

Se colocaron 0.2643 g (9.98×10^{-4} mol) de $VO(acac)_2$ y 0.4141 g (1.10×10^{-3} mol) de L3 en el matraz bola. Al final de la reacción se obtuvieron 0.3823 g de producto color verde. El rendimiento de la reacción fue de 86.9 %.

Compuesto 9, (VO4a)

Se colocaron 0.2655 g (1.00×10^{-3} mol) de $VO(acac)_2$ y 0.3834 g (1.10×10^{-3} mol) de L4 en el matraz bola. Al final de la reacción se obtuvieron 0.4194 g de producto color verde. El compuesto obtenido presentó impurezas.

Compuesto 10, (VO5a)

Se colocaron 0.2644 g (9.98×10^{-4} mol) de $VO(acac)_2$ y 0.4138 g (1.10×10^{-3} mol) de L5 en el matraz bola. Al final de la reacción se obtuvieron 0.1868 g de producto color verde. El rendimiento de la reacción fue de 42.5 %.

Compuestos sintetizados bajo atmósfera de nitrógeno

Se empleó la técnica de Schlenk para trabajar bajo condiciones anaeróbicas. Todo el material empleado fue lavado y secado en una estufa SHEL LAB a 70°C, el disolvente principal (etanol) fue secado con $CaCl_2$ y tanto el ligante como el compuesto de vanadio inicial fueron colocados durante 4 horas en un matraz con flujo de nitrógeno.

Se realizaron tres reacciones bajo estas condiciones, empleando los ligantes 1, 2 y 3 (L1, L2 y L3 respectivamente). Después de haber obtenido los sólidos, verde para los tres casos, los dos primeros compuestos se colocaron en una estufa al vacío a 40°C, cubiertos debidamente para evitar humedad.

Compuesto 11, (VO1n)

Fórmula mínima: $[VO(C_{20}H_{14}N_2O_2)]$

Para la síntesis de este compuesto se colocaron 0.2086 g (7.87×10^{-4} mol) de $[VO(acac)_2]$ y 0.2487 g de L1 (7.86×10^{-4} mol) en un matraz de bola con tres bocas. Al final de la reacción se obtuvieron 0.2977 g de sólido verde. El rendimiento de la reacción fue de 99.4 %.

Compuesto 12, (VO₂n)

El análisis elemental demuestra que dicho compuesto se descompuso. Para la síntesis de este compuesto se colocaron 0.1872 g (7.07×10^{-4} mol) de $[VO(acac)_2]$ y 0.2474 g de L2 (7.10×10^{-4} mol) en un matraz de bola con tres bocas. Al final de la reacción se obtuvieron 0.0863 g de sólido verde. Después de que el producto fue sacado de la estufa para su envío a los análisis, la coloración que se observaba ya no era verde sino café.

Compuesto 13, (VO₃n)

Fórmula mínima: $[VO(C_{22}H_{18}N_2O_4)]$

Para la síntesis de este compuesto se colocaron 0.2644 g (9.98×10^{-4} mol) y 0.4202 g de L3 (1.12×10^{-3} mol) en un matraz de bola con tres bocas. Al final de la reacción se obtuvieron 0.2724 g de sólido verde.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1. Caracterización de los ligantes

Los ligantes fueron caracterizados empleando espectroscopía de IR, espectroscopía de UV-visible, RMN ^1H , RMN ^{13}C , HSQC y COSY, así como análisis elemental. Los ligantes 2 y 4 ya habían sido sintetizados y caracterizados completamente por un trabajo de investigación realizado con anterioridad en el Depto. de Química Orgánica. De tal forma que, después de mostrar los resultados para cada uno de los ligantes, se expondrá con más detalle la asignación tanto de protón como de carbono en los espectros de RMN, para los ligantes 1, 4 y 5.

Ligante 1 (L1)

Se obtuvieron 2.9425 g (9.3×10^{-3} moles) de un sólido color amarillo, a partir de 1.0843 g de 1,2-fenilendiamina (1×10^{-2} moles) y 2.1312 mL de 2-hidroxibenzaldehído (2.4424 g, 2×10^{-2} moles). Se obtuvieron 2.9425 g de sólido. El rendimiento de la reacción obtenido fue de 92.6 %.

Los resultados del análisis elemental fueron los siguientes: C=76.2 %, H=4.9 %, N=9.1 %; contrastándolos con los resultados provenientes del análisis elemental calculado: C=75.9 %, H=5.1 %, N=8.9 %, podemos decir que concuerdan satisfactoriamente. La fórmula mínima que se corresponde con la molecular es $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$.

RMN ^{13}C (500 MHz, DMSO- d_6): δ :117.2 ppm (C-3), δ :119.6 ppm (C-5), δ :120.0 ppm (C-1), δ :120.3 ppm (C-9), δ :128.3 ppm (C-10), δ :133.0 ppm (C-6), δ :134.0 ppm (C-4), δ :142.8 ppm (C-8), δ :161.0 ppm (C-2), δ :164.6 ppm (C-7).

RMN ^{-1}H (500 MHz, DMSO- d_6): δ :6.92-6.95 ppm (4H, m, H-3, H-5), δ :7.36-7.43 ppm (6H, m, H-10, H-4, H-9), δ :7.62-7.64 (2H, dd, H-6), δ :8.89 (2H, s, H-7), δ :12.95 (2H, s, OH).

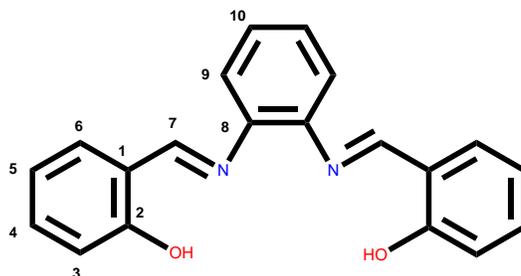


Figura 6.1: Estructura del ligante 1

Ligante 2 (L2)

Se obtuvieron 3.7453 g (1.1×10^{-2} moles) de un sólido color amarillo, a partir de 1.5163 g de 1,2 fenilendiamina (1.4×10^{-2} moles) y 3.9605 g de 2,4-dihidroxibenzaldehído (2.9×10^{-2} moles). Se obtuvieron 3.7453 g de sólido El rendimiento de la reacción fue de 76.6 %.

Los resultados que se obtuvieron del análisis elemental experimental son: C=69.4 %, H=4.4 %, N=8.3 %, mientras que el análisis elemental calculado es: C=69.0 %, H=4.6 %, N=8.0 %; concuerdan satisfactoriamente. La fórmula mínima que se corresponde con la molecular es $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$.

RMN ^{-13}C (400 Mhz, DMSO- d_6): δ :102.9 ppm (C-3), δ :108.3 ppm (C-5), δ :112.7 ppm (C-1), δ :119.9 ppm (C-10), δ :127.5 ppm (C-9), δ :134.9 ppm (C-6), δ :142.5 ppm (C-8), δ :163.1 ppm (C-4), δ :163.3 ppm (C-7), δ :163.8 ppm (C-2).

RMN ^{-1}H (400 MHz, DMSO- d_6): δ : 6.26-6.27 (2H, d, H-3), δ : 6.36-6.38 (2H, dd, H-5), δ : 7.29-7.32 (2H, m, H-9), δ : 7.34-7.37 (2H, m, H-10), δ : 7.40-7.42 (2H, d, H-6), δ :8.73 (2H, s, H-7), δ : 10.23 (2H, s, OH), δ :13.37 (2H, s, OH).

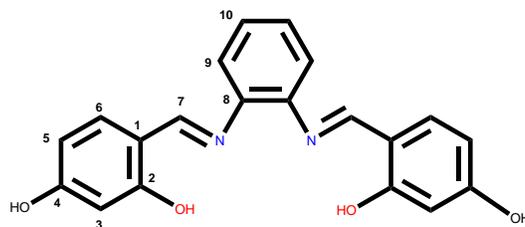


Figura 6.2: Estructura del ligante 2

Ligante 3 (L3)

Se obtuvieron 4.2763 g (1.1×10^{-2} moles) de sólido color amarillo, a partir de 1.4040 g de 1,2-fenilendiamina (1.3×10^{-2} moles) y 3.9470 g de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (2.6×10^{-2} moles). Se obtuvieron 4.2763 g de sólido. El rendimiento de la reacción fue de 87.4 %.

Los resultados que se obtuvieron del análisis elemental experimental son: C=70.7 %, H=5.0 %, N=7.8 %, mientras que el análisis elemental calculado es: C=70.2 %, H=5.4 %, N=7.4 %; se observa que entre el análisis elemental calculado y experimental hay una concordancia satisfactoria. La fórmula mínima y molecular del compuesto es $C_{22}H_{20}N_2O_4$.

RMN ^{-13}C (400 Mhz, DMSO- d_6): δ :55.9 ppm (-OMe), δ :101.3 ppm (C-3), δ :107.3 ppm (C-5), δ :113.6 ppm (C-1), δ :119.9 ppm (C-10), δ :127.7 ppm (C-9), δ :134.5 ppm (C-6), δ :142.2 ppm (C-8), δ :163.2 ppm (C-7), δ :164.0 ppm (C-4) δ :164.3 ppm (C-2).

RMN ^{-1}H (400 MHz, DMSO- d_6): δ : 3.78 (6H, s, OMe), δ : 6.46-6.47 (2H, d, H-3), δ : 6.51-6.53 (2H, dd, H-5), δ : 7.31-7.34 (2H, m, H-9), δ : 7.38-7.41 (2H, m, H-10), δ : 7.51-7.53 (2H, d, H-6), δ : 8.80 (2H, s, H-7), δ : 13.49 (2H, s, OH).

Ligante 4 (L4)

Se obtuvieron 3.8251 g (1.1×10^{-2} moles) de sólido color rojo a partir de 1.5582 g de 1,2-fenilendiamina (1.4×10^{-2} moles) y 3.9944 g de 2,3-dihidroxi-benzaldehído

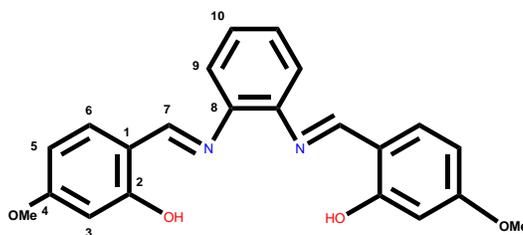


Figura 6.3: Estructura del ligante 3

(2.9×10^{-2} moles). Se obtuvieron 3.8251 g de sólido. El rendimiento de la reacción fue de 76.2 %.

Los resultados que se obtuvieron del análisis elemental experimental son: C=69.4 %, H=4.3 %, N=8.4 %; mientras que los resultados del análisis elemental calculado son: C=69.0 %, H=4.6 %, N=8.0 %. Podemos decir que concuerdan satisfactoriamente. La fórmula mínima y molecular del compuesto es $C_{20}H_{16}N_2O_4$.

RMN ^{-13}C (500 Mhz, DMSO- d_6): δ :119.3 ppm (C-5), δ :119.7 ppm (C-4), δ :120.1 ppm (C-1), δ :120.5 ppm (C-9), δ :123.4 ppm (C-6), δ :128.3 ppm (C-10), δ :142.7 ppm (C-8), δ :146.2 ppm (C-3), δ :150.0 ppm (C-2), δ :165.3 ppm (C-7).

RMN ^{-1}H (500 MHz, DMSO- d_6): δ : 6.75-6.78 (2H, t, H-5), δ : 6.92-6.94 (2H, dd, H-4), δ : 7.08-7.10 (2H, dd, H-6), δ : 7.35-7.41 (4H, m, H-10, H-9), δ : 8.85 (2H, s, H-7), δ : 9.26 (2H, s, OH), δ : 12.92 (2H, s, OH).

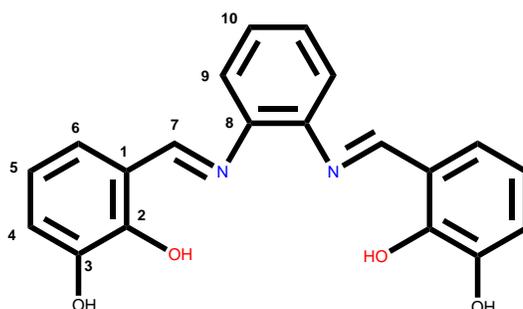


Figura 6.4: Estructura del ligante 4

Ligante 5 (L5)

Se obtuvieron 4.0568 g (1.1×10^{-2} moles) de cristales color naranja a partir de 1.4609 g 1,2-fenilendiamina (1.4×10^{-2} moles) y 4.0611 g de 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (2.7×10^{-2} moles). Se obtuvieron 4.0568 g de sólido. El rendimiento de la reacción fue de 79.8 %.

Los resultados del análisis elemental experimental son: C=70.6 %, H=4.9 %, N=7.7 %; mientras que los resultados del análisis experimental calculado son: C=70.2 %, H=5.4 %, N=7.4 %. Concuerdan satisfactoriamente. La fórmula mínima que se corresponde con la fórmula molecular del compuesto es $C_{22}H_{20}N_2O_4$.

RMN ^{-13}C (500 Mhz, DMSO- d_6): δ :56.1 ppm (-OMe), δ :115.9 ppm (C-4), δ :119.1 ppm (C-5), δ :119.8 ppm (C-1), δ :120.3 ppm (C-9), δ :124.3 ppm (C-6), δ :128.4 ppm (C-10), δ :142.5 ppm (C-8), δ :148.4 ppm (C-3), δ :151.1 ppm (C-2), δ :164.8 ppm (C-7).

RMN ^{-1}H (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.76 (6H, s, OMe), δ : 6.84-6.87 (2H, t, H-5), δ : 7.06-7.08 (2H, dd, H-4), δ : 7.19-7.21 (2H, dd, H-6), δ : 7.35-7.40 (2H, m, H-10, H-9), δ : 8.85 (2H, s, H-7), δ : 13.03 (2H, s, OH).

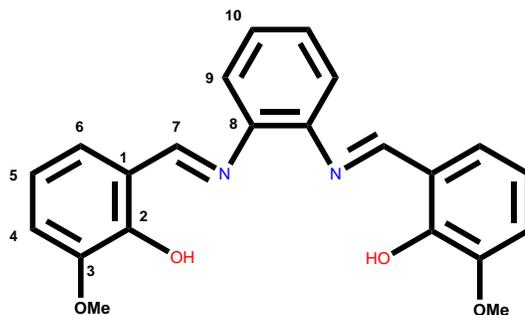


Figura 6.5: Estructura del ligante 5

Los espectros de RMN que se muestran en las figuras 6.6 – 6.12, 6.13 – 6.18 y 6.19 – 6.25 que corresponden al ligante uno, cuatro y cinco respectivamente son espectros que fueron recortados de los originales; para poder enfatizar las señales de nuestro interés. Los espectros completos aparecen en el capítulo anexos. Nótese también que, en las moléculas presentes en los espectros, se omiten los protones.

COMPUESTO L1.

Una característica importante de las bases de Schiff, que poseen un grupo N_2O_2 , es que presentan enlaces de hidrógeno intramoleculares y ello conlleva la coexistencia de diferentes formas isoméricas.

Los ligantes empleados en este trabajo son moléculas (típicas) bases de Schiff que poseen un grupo N_2O_2 .

Para el caso de L1, ya se han reportado las dos diferentes formas tautoméricas en que se puede encontrar dicho compuesto [Mota et al., 2012]. Dicho estudio se basa, tanto en resultados experimentales de IR, UV-visible, RMN- 1H , RMN- ^{13}C , HMBC $^1H - ^{15}N$, como en el análisis de los datos cristalográficos y los cálculos realizados empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

El espectro de RMN- 1H para L1, obtenido en el presente trabajo de investigación; no es de primer orden, lo que quiere decir que los protones se encuentran fuertemente acoplados y por tanto la interpretación se torna compleja.

Sin embargo podemos identificar claramente algunas señales.

El compuesto posee dieciseis átomos de hidrógeno, pero al ser una molécula simétrica, se esperaría ver sólo ocho señales, es decir la mitad de átomos presentes. Eso mismo sucede para los demás espectros, las señales que veremos, son en número, la mitad de los átomos presentes.

En el espectro no se observan bien definidas las ocho señales; sin embargo, los protones que se cuentan en el espectro de RMN- 1H del L1, a partir de la integración de las señales con el programa MestReNova, son justamente ocho.

Se esperan dos señales singuletes, uno para el protón del grupo imino, H-7 y otro

para el protón del grupo hidroxilo. En el espectro de RMN- 1H se observan dos singuletes (véase Figura 6.6).

El protón de un grupo imino regularmente se encuentra en un intervalo de 8-9, por lo tanto podemos decir que el singulete que aparece en δ : 8.89 ppm corresponde a H-7 y el singulete que aparece en δ : 12.95 ppm corresponde al protón del grupo hidroxilo en el C-1. Además esto concuerda con el hecho de que los protones enlazados a heteroátomos, como oxígeno o nitrógeno, suelen tener desplazamientos químicos a frecuencias altas.

Para los protones que se encuentran en las posiciones tres y seis, denominados en los sucesivos como H-3 y H-6, podríamos esperar una señal doble de dobles, ya que dichos protones tienen como vecino en posición tanto orto como meta a otros dos protones, con una constante de acoplamiento diferente. Sin embargo, la señal correspondiente a H-6 se espera que se encuentre desplazada a una frecuencia mayor que la de H-3; debido a que el protón de esta última posición se encuentra más protegido.

En el espectro obtenido no se observa una señal doble de dobles; sin embargo, se diferencia claramente una señal doblete, en el intervalo δ : 7.62-7.64 ppm y otro más en δ : 6.92-6.95 ppm, los cuales podríamos asignar tentativamente a H-6 y H-3 respectivamente. Véase que el intervalo de δ : 6.92-6.95 ppm corresponde a dos protones. Para saber qué otro protón tiene el mismo desplazamiento que H-3, así como para corroborar nuestra asignación es necesario que analicemos el espectro COSY y HSQC. Antes de hacerlo, interpretemos hasta donde podamos, el espectro de RMN- ^{13}C (véase Figura 6.7).

L1 posee diez átomos de carbono diferentes, número que se corresponde con las señales presentes en el espectro de carbono.

Los átomos de carbono que podemos esperar a frecuencias altas son: el carbono del anillo aromático que se encuentra enlazado al nitrógeno de la imina (C-8), el carbono que forma parte del grupo imina (C-7) y el carbono que se encuentra en

el otro anillo aromático, enlazado al oxígeno del grupo hidroxilo (C-2). De estos tres átomos de carbono, sólo C-7 está unido a un protón; mientras que los otros dos átomos restantes son carbonos cuaternarios. Para asignar qué señal es de C-7, observemos el espectro HSQC.

El espectro HSQC, al igual que el espectro COSY, es bidimensional, sólo que es heteroatómico y relaciona las señales de los átomos de carbonos (eje vertical) con las señales de los protones (eje horizontal) a los que se encuentran enlazados.

La señal de H-7 ya está asignada inequívocamente. Por tanto la señal de carbono que correlacione, en el HSQC, con el singulete de H-7, será la que corresponda a C-7 (véase Figura 6.9).

Viendo el espectro HSQC, notamos que la primer señal del eje vertical, de arriba hacia abajo, correlaciona con la señal de H-7. Lo que significa que en el espectro de RMN- ^{13}C la señal que aparece en δ : 164.6 ppm es del C-7.

Se realizaron los cálculos empleando las tablas de valores para saber teóricamente los desplazamientos químicos que presentarían cada uno de los átomos de carbono. Así mismo se realizó una simulación con el programa MestReNova para este compuesto de los espectros esperados tanto para protón como para carbono.

En la tabla 6.1 se encuentran organizados los valores de forma descendente, indicando también a qué carbono corresponde cada uno.

Tabla 6.1: Desplazamientos químicos de los átomos de carbono, calculados y simulados.

| Valores calculados (ppm) | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C7 | C2 | C8 | C4 | C6 | C10 | C1 | C9 | C5 | C3 |
| - | 157.8 | 146.7 | 132.2 | 130.4 | 128.3 | 124.5 | 123.3 | 121.2 | 115.8 |
| Valores de la simulación (ppm) | | | | | | | | | |
| C7 | C2 | C8 | C6 | C4 | C5 | C10 | C1 | C9 | C3 |
| 167.8 | 160.1 | 142.8 | 130.0 | 129.4 | 126.3 | 125.1 | 123.0 | 122.0 | 116.1 |

Observamos que los valores a partir del espectro simulado coinciden con los valores a partir de los cálculos, en que después del C-7, el átomo de carbono que se encuentra a mayor frecuencia es el C-2, seguido del C-8. Por tanto, podemos decir que las señales que aparecen en el espectro de RMN- ^{13}C en δ : 161.0 ppm y δ : 142.8 ppm son de C-2 y C-8, respectivamente.

Volviendo nuevamente a la tabla, vemos que para los átomos de carbono seis y cuatro, C-6 y C-4, existe una diferencia. Es decir, a partir de los valores calculados encontramos que el C-4 se encuentra a mayor frecuencia que el C-6; mientras que los valores a partir del espectro simulado muestran un orden invertido.

Para C-3, coinciden tanto los cálculos y el espectro simulado, en que es el átomo que se encontrará en la menor frecuencia. De modo que la señal en δ : 117.2 ppm es de C-3; y H-3 se encuentra en las señales que aparecen en el intervalo de δ : 6.92-6.95 ppm.

Lo anterior también nos corrobora que el doblete que se observa en δ : 7.62-7.64 ppm, en el espectro de protón, corresponde a H-6. Por tanto, la señal de carbono que correlacione en el espectro HSQC con dicho doblete será el C-6 (véase Figura 6.10).

Viendo el espectro HSQC, se sabe que la señal en δ : 133.0 ppm es la que correlaciona con el doblete en δ : 7.62-7.64 ppm (H-6); de modo que C-6 se encuentra a una frecuencia más baja que C-4, tal como se predijo con los cálculos. La señal que aparece en δ : 134.0 ppm es, entonces, de C-4.

Hasta el momento, tenemos asignados C-7, C-2, C-8, C-4, C-6 y C-3. Restan por asignar C-10, C-9, C-1 y C-5. De igual forma, hemos asignado H-7, el protón del grupo -OH, H-6, H-3. Falta asignar H-4, H-5, H-9 y H-10.

Sin embargo, dado que la señal para C-4 ya la hemos establecido, podemos a partir del HSQC conocer en qué zona del multiplete que comprende δ : 7.36-7.43 ppm se encuentra H-4. Guiándonos con las líneas trazadas en el espectro, podemos observar que H-4 se encuentra en medio de los desplazamientos químicos de los otros

protones que lo acompañan.

Contrastando nuevamente los valores de la tabla 6.1, nos podemos percatar de que nuevamente, ambos coinciden para el caso del C-10. Éste se presentará a una frecuencia mayor que C-9 y C-1. Sin embargo vuelve a encontrarse disparidad para el caso de C-5. Los cálculos indican que C-5, es el átomo que se encuentra en una frecuencia baja, después del C-3 y el espectro simulado nos indica que es el C-9 quien ocupa tal posición.

Para determinar el desplazamiento químico de C-5, es menester que analicemos el COSY, con el cual determinaremos primero el desplazamiento de H-5 (véase Figura 6.8) y posteriormente el átomo de carbono al cual se encuentra enlazado dicho protón.

En el espectro COSY, las señales que pueden darnos información nueva sobre el compuesto, son las que se encuentran fuera de la diagonal. Cabe remarcar, que la correlación entre los protones observada aquí, es aquella que se da para los vecinos a tres enlaces de distancia y no más.

Existe una señal por encima de la diagonal, en donde se nota que el protón H-6 (obsérvese el eje horizontal), el doblete que aparece en δ : 7.62-7.64 ppm, correlaciona con un protón que se encuentra en el intervalo de δ : 6.92-6.95 ppm (véase eje vertical), y no puede ser H-3, que ya hemos identificado se encuentra ahí; porque está a más de dos enlaces de distancia de H-6. Por tanto, se puede establecer que el segundo protón que se encuentra dentro del intervalo δ : 6.92-6.95 ppm es H-5, ya que correlaciona con H-6.

De igual forma, por encima de la diagonal, abajo del multiplete que aparece en δ : 7.36-7.43 ppm (eje horizontal), existe una señal, que nos indica que un protón de dicho intervalo correlaciona con otro que aparece en δ : 6.92-6.95 ppm (eje vertical). Esta correlación puede deberse a H-4 con H-3 y a H-4 con H-5.

Si observamos las señales que aparecen por debajo de la diagonal, con un análisis similar, observamos las mismas correlaciones.

Sabiendo ya la posición de H-5, podemos determinar con el HSQC la posición de C-5. La señal en δ : 119.6 ppm se debe a C-5.

Como ya se había mencionado, C-10 se encuentra a frecuencias mayores que C-9 y C-1; por tanto la señal en δ : 128.3 ppm es debido a C-10. Con el espectro HSQC, podemos decir que el protón, dentro del multiplete δ : 7.36-7.43 ppm debido a tres protones; que se encuentra a la derecha de H-4, es decir a una frecuencia más baja que éste, es H-10 y el último protón a la izquierda de H-4 (a una frecuencia mayor) es H-9.

Es difícil asignar inequívocamente, sólo con el espectro HSQC, qué señal de carbono corresponde a C-9 y a C-1, ya que la diferencia de desplazamientos químicos entre un átomo y otro es pequeña (0.3 ppm). Por tanto haremos empleo del espectro HMBC (véase Figura 6.11).

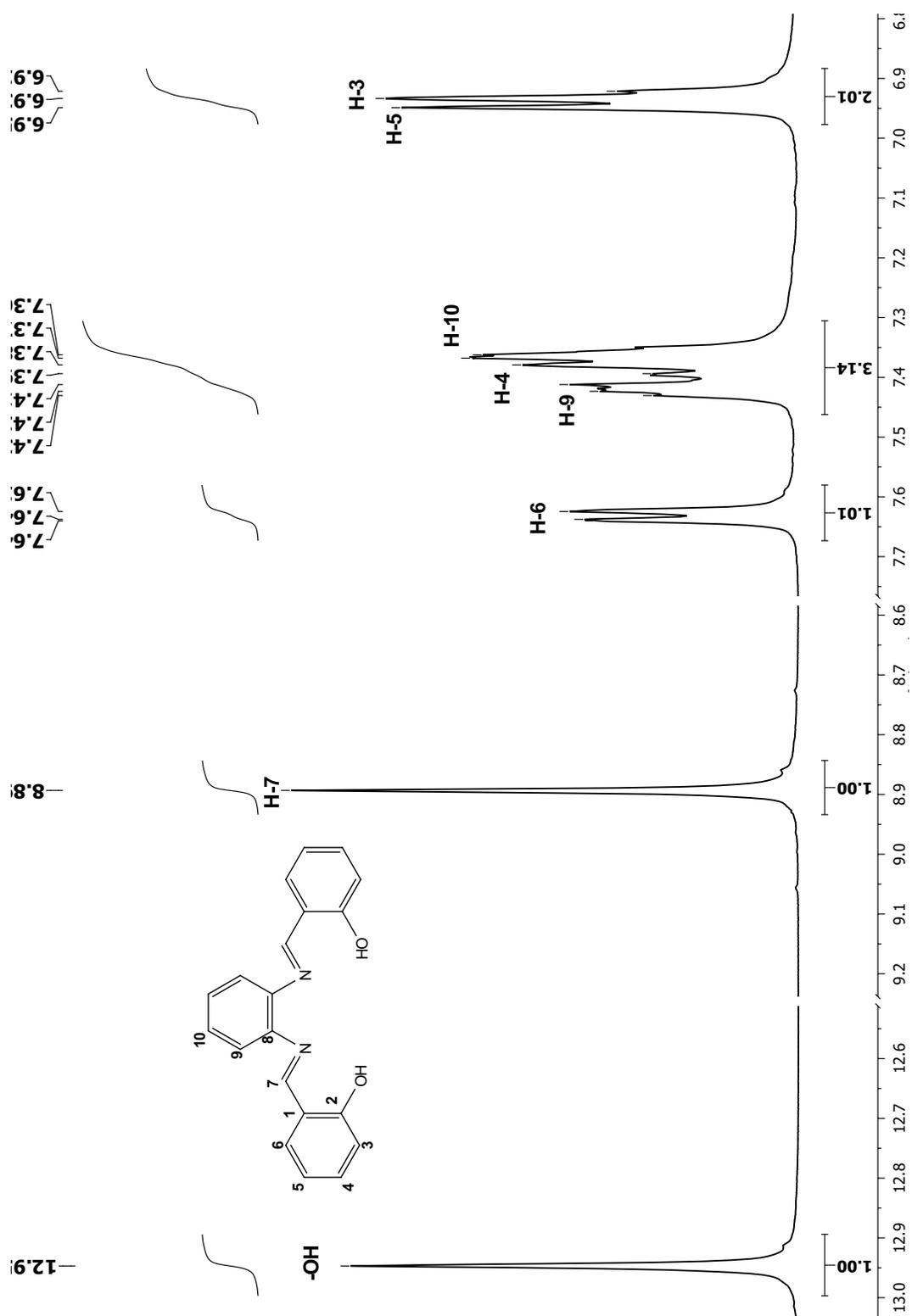
He enumerado las señales que aparecen en el HMBC para facilitar la referencia que hago de cada una de ellas.

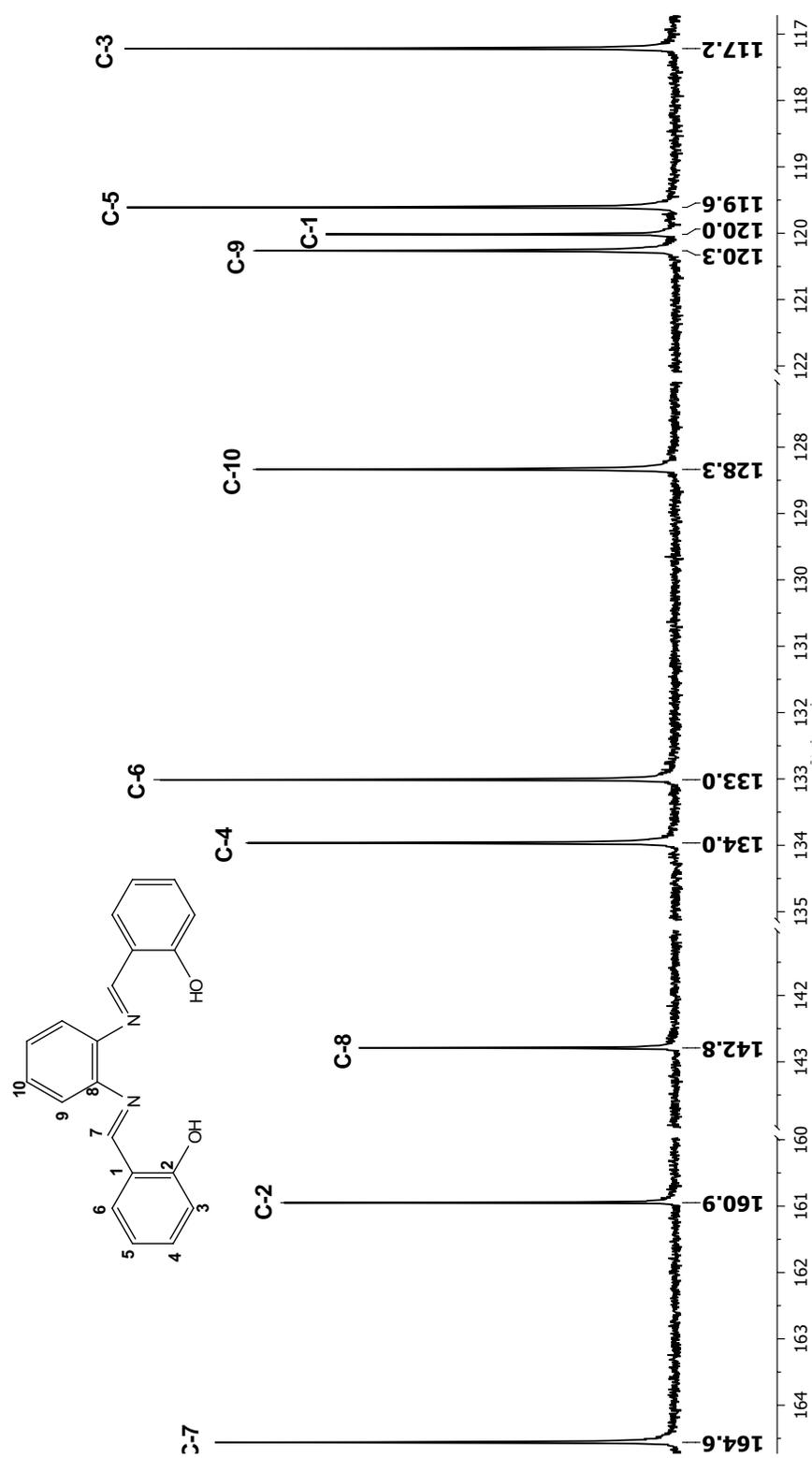
La señal dos, es la clave para poder discernir si el átomo de C-1 se encuentra antes de C-9, desplazado a una frecuencia menor ó bien al revés.

En el espectro HMBC podemos observar la correlación existente entre los carbonos y los protones a tres y cuatro enlaces de distancia.

Las señales uno, dos y tres, se deben a la correlación entre el protón del grupo hidroxilo, con los átomos de carbono C-3, C-1 y C-2 respectivamente a tres enlaces de distancia para los dos primeros casos y a dos para el último.

Haciendo una amplificación, observamos (a partir de la segunda señal) que el protón del hidroxilo correlaciona con el carbono que aparece en δ : 120.0 ppm, valor que corresponde a C-1 (véase Figura 6.12). De ahí que concluyamos que C-1 aparece a una frecuencia más baja que C-9. La señal del átomo de C-9 aparece en δ : 120.2 ppm.

Figura 6.6: Espectro de RMN- ^1H de L1

Figura 6.7: Espectro de RMN- ^{13}C de L1

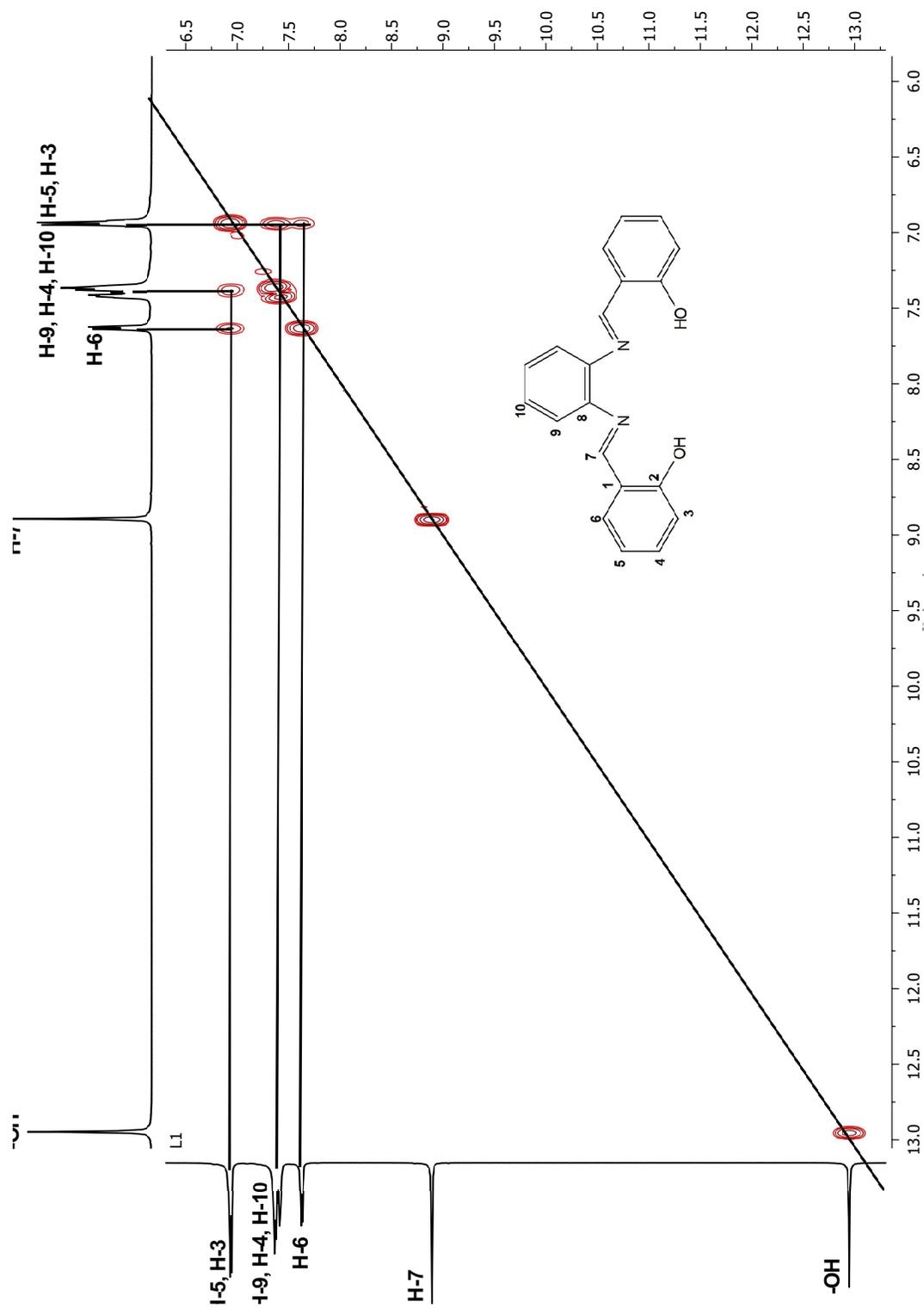


Figura 6.8: Espectro COSY de L1

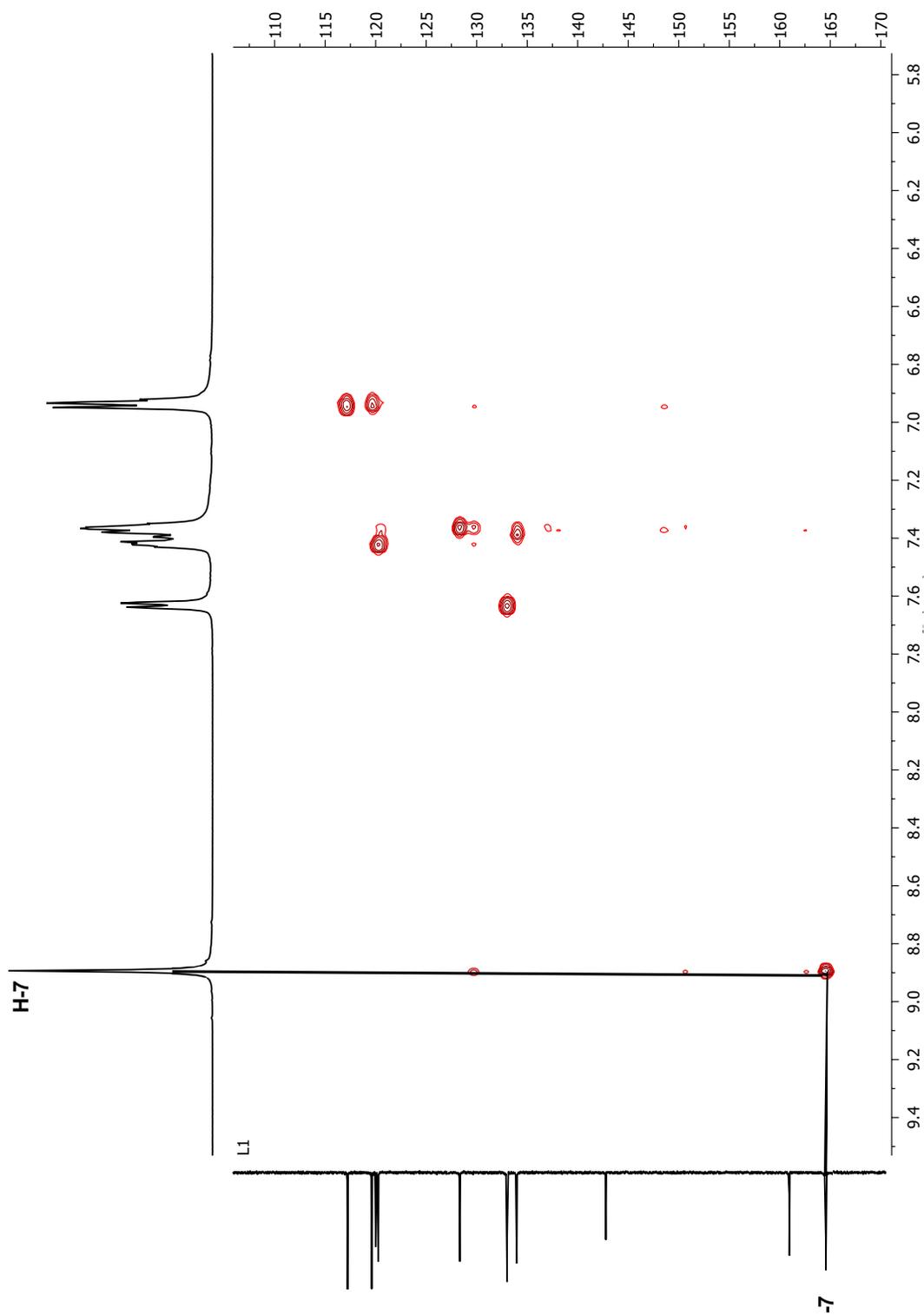


Figura 6.9: Espectro HSQC de L1

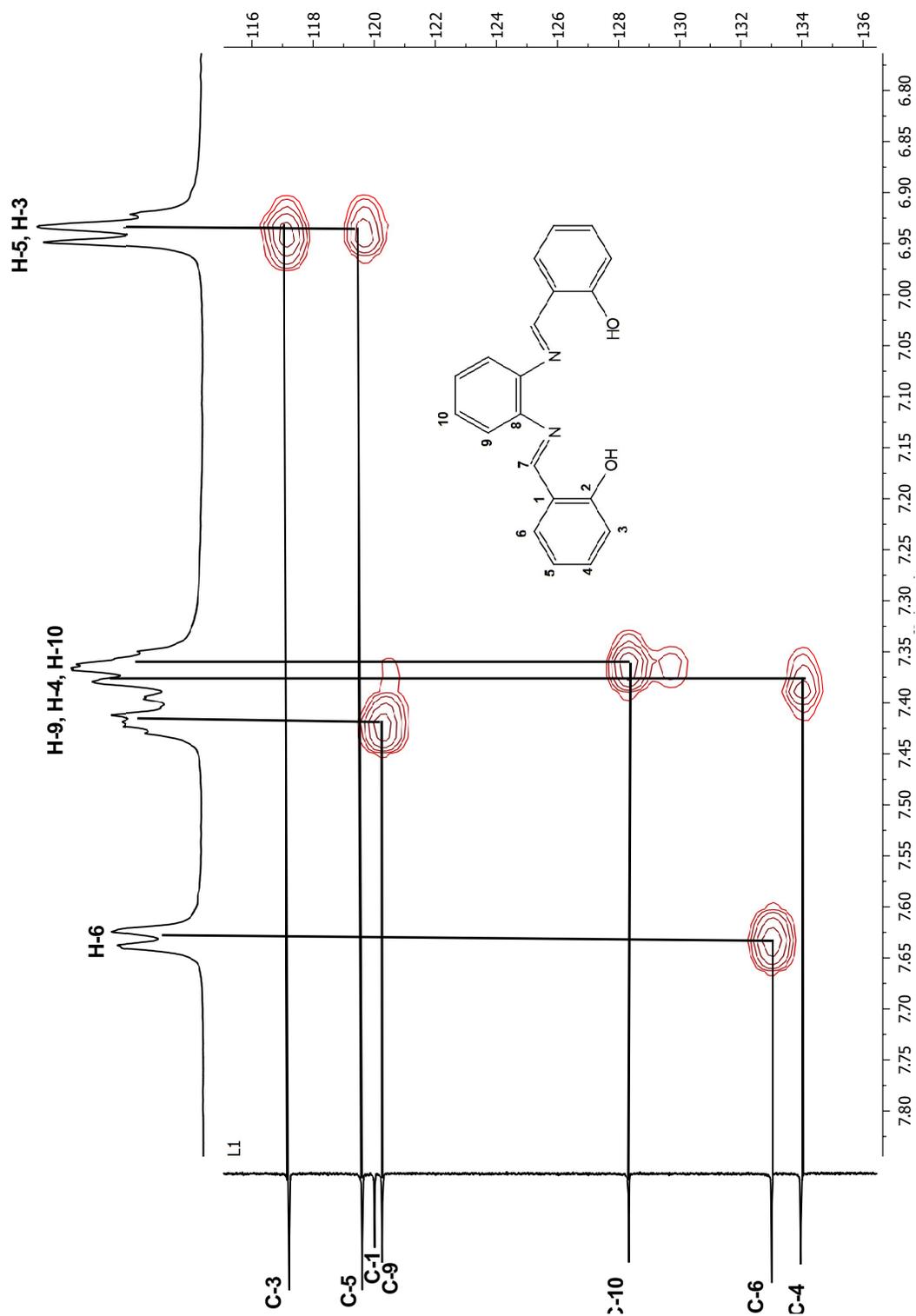


Figura 6.10: Espectro HSQC de L1 en el intervalo 6.80-7.80 ppm

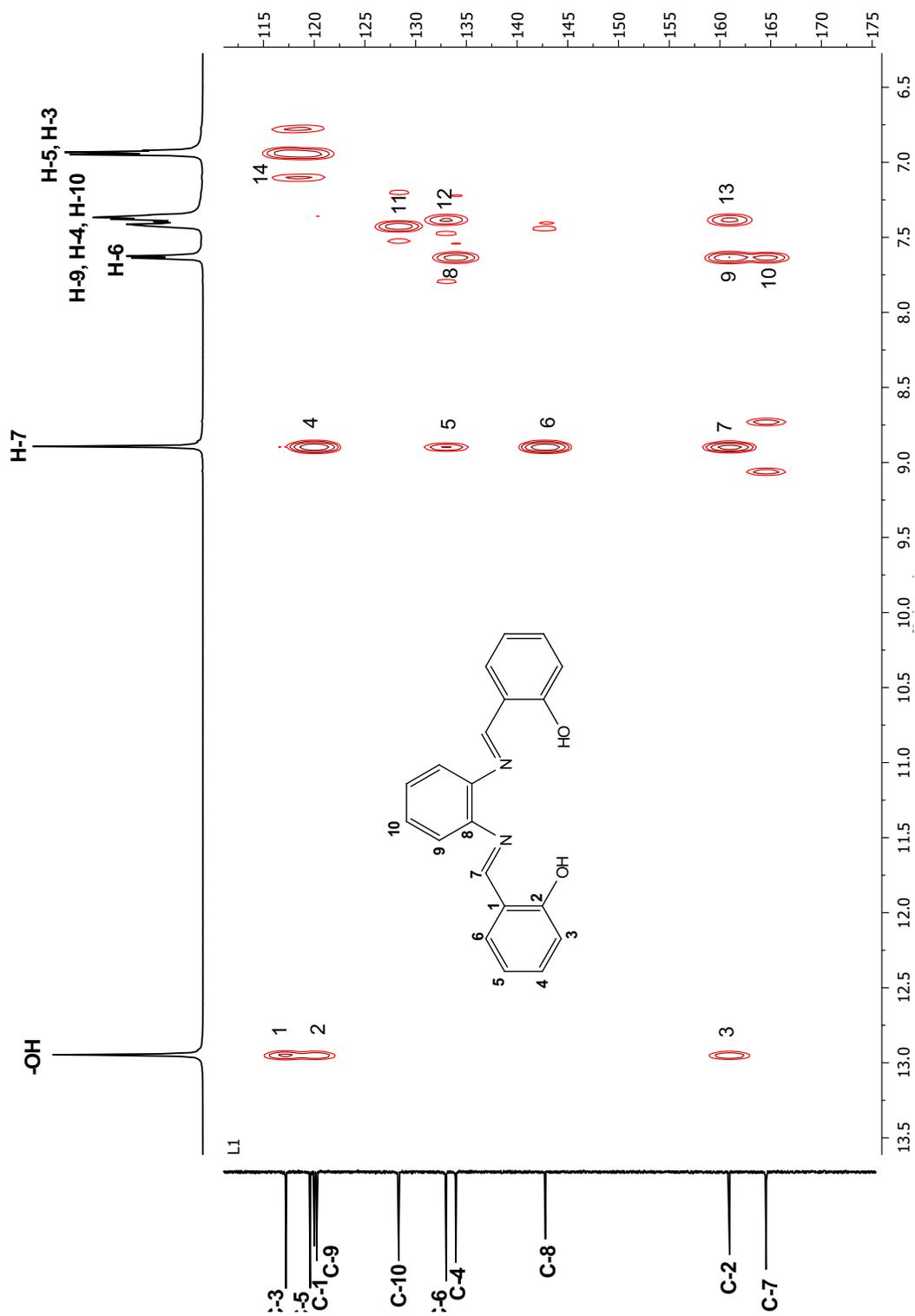


Figura 6.11: Espectro HMBC de L1

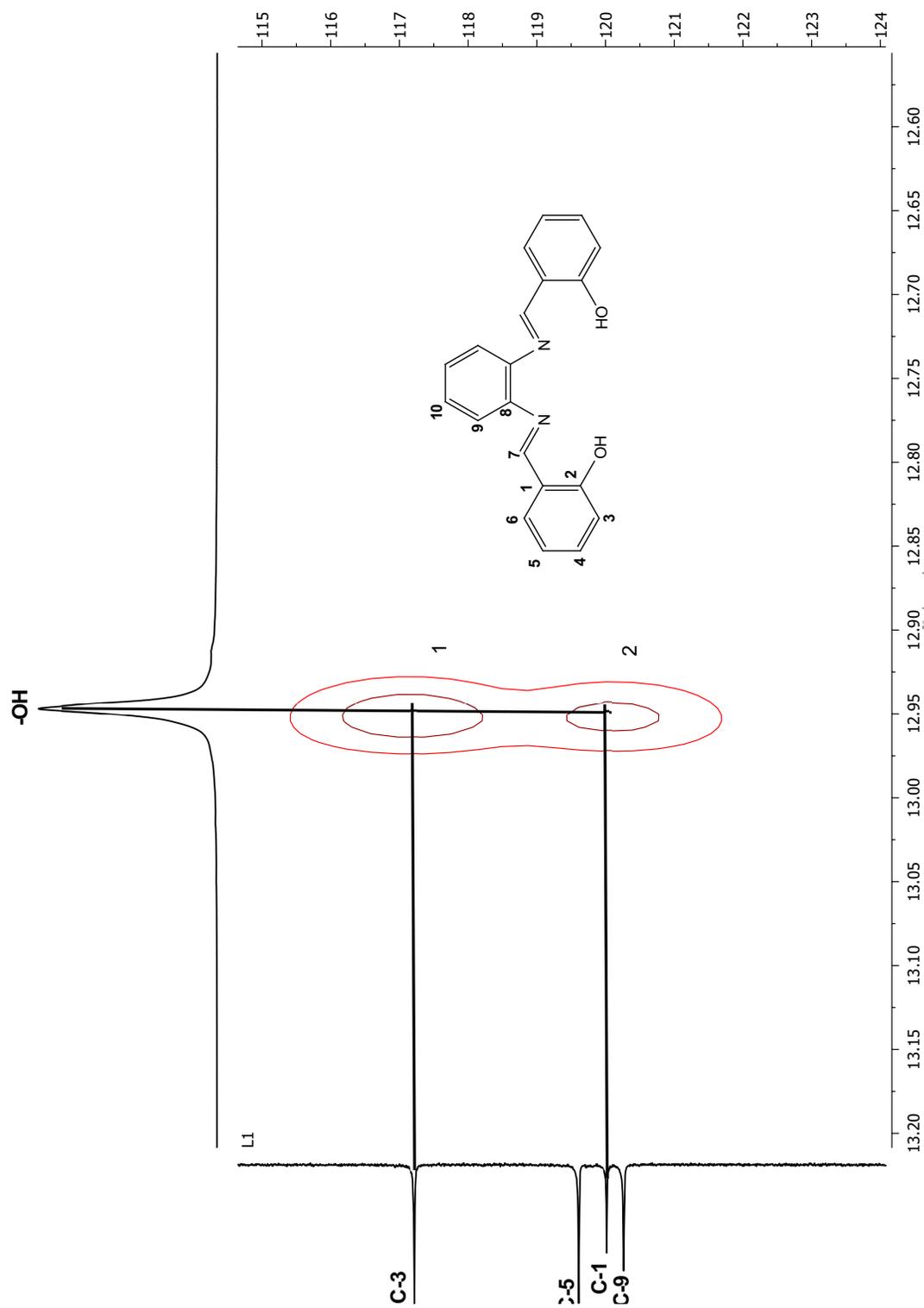


Figura 6.12: Espectro HMBC de L1 en el intervalo 12.55-13.20 ppm

COMPUESTO L4.

El compuesto L4 también es simétrico, por tanto se espera que aparezcan solamente ocho señales en el espectro de RMN-¹H, que equivale a la mitad de los protones presentes en el compuesto. Sin embargo, en dicho espectro (véase Figura 6.13), sólo observamos siete grupos de señales. Esto se debe a que el multiplete, que aparece en δ : 7.35-7.41 ppm, incluye las señales para dos protones, como se puede observar al revisar la integración del espectro.

En el compuesto L4, se observan tres protones que a tres enlaces de distancia no tienen otro protón vecino y por tanto se espera que aparezcan en el espectro de RMN-¹H como singuletes. Estos son: los dos protones de los dos grupos hidroxilo que se encuentran en el C-2 y C-3; así como el protón (H-7) que se encuentra enlazado al C-7 del grupo imino. De igual forma se espera que dichas señales aparezcan a frecuencias altas, dado que los protones están enlazados o tienen cerca elementos más electronegativos que el carbono, como lo son el oxígeno y el nitrógeno.

El protón de un grupo imino regularmente se encuentra en un intervalo de 8-9, por lo tanto podemos decir que el singulete que aparece en δ : 8.85 ppm (véase Figura 6.13) corresponde a H-7.

Mientras que los singuletes que aparecen en δ : 9.26 ppm y δ : 12.92 ppm corresponden a los protones de los dos grupos hidroxilo que se encuentran en el C-3 y C-2 respectivamente. Esto nos indica que el protón que se encuentra a mayor frecuencia y por tanto el más desprotegido es el que está ligado al átomo de C-2. Además el ensanchamiento que presentan dichas señales es típico para protones que se hallan enlazados a heteroátomos como el oxígeno.

Para el caso de los protones H-4 y H-6 (véase Figura 6.4), se tiene un comportamiento similar. Es decir, ese protón tiene como vecinos a dos protones, en posiciones tanto orto como meta, con diferentes constantes de acoplamiento; por tanto se espera que la señal sea un doble de dobles.

En el caso del protón H-5, se espera que sea un triplete, debido a que las constan-

tes de acoplamiento con los dos protones vecinos son iguales. En el espectro de RMN- ^1H se observa sólo un triplete que se encuentra en el intervalo δ : 6.75-6.78 ppm. Por tanto podemos decir que esa señal corresponde a H-5.

En el espectro COSY, se observa que existen dos señales por encima de la diagonal trazada, cada una pertenece a un doble de dobles en el eje horizontal. Cuando las referenciamos al eje vertical, vemos que su valor se corresponde con la señal que es un triplete. Así mismo, por debajo de la diagonal trazada, se observan dos señales, que en el eje horizontal su valor se corresponde con el del triplete y referenciadas al eje vertical, se corresponden con los dobles de dobles.

A partir de estos hechos, corroboramos que los protones que producen señales dobles de dobles son vecinos del protón cuya señal es un triplete, pero, no son vecinos entre sí. Lo que significa entonces, que efectivamente el triplete corresponde al protón H-5 y las señales dobles de dobles: δ : 6.92-6.94 ppm, δ : 7.08-7.10 ppm; a los protones H-4 y H-6 respectivamente. Se corroborará dicha asignación mediante el espectro HSQC.

En el espectro de protón, sólo falta por asignar el multiplete que integra para dos protones y dado que los dos únicos protones que faltan por asignar son H-9 y H-10, podemos decir que dichas señales se deben a tales protones. Se realizaron los cálculos, para conocer los desplazamientos químicos (teóricos), que los protones podrían tener en la molécula. Mismos que nos indican que el protón H-9 se encuentra a mayor frecuencia que H-10.

La simulación del espectro para L4 realizada en el programa MestRenova también nos indica lo mismo para el caso de H-9 y H-10. Por tanto podemos decir que H-9 es el protón, cuyo desplazamiento químico se encuentra en: δ : 7.39-7.41 ppm y H-10 lo tiene en: δ : 7.35-7.37 ppm.

El espectro COSY del L4 no nos provee información nueva sobre los protones H-9 y H-10. Sin embargo, hay algo importante que indicar: si dividimos por la mitad al multiplete, se observa que el tamaño de los picos, a la izquierda del centro crecen

de izquierda a derecha. Mientras que el tamaño de los picos a la derecha del centro van creciendo de derecha a izquierda; esto en RMN- ^1H es indicativo de que esos protones son vecinos entre sí y se están acoplando.

El compuesto L4 posee diez átomos de carbono diferentes, por lo tanto esperamos ver diez señales en el espectro de RMN- ^{13}C . Si observamos el espectro, ese es el número de señales presentes.

Como en el caso de los protones, se espera que las señales de los átomos de carbono que se encuentran enlazados a un heteroátomo, se encuentren a frecuencias altas. Tal es el caso de C-7, C-2 y C-3.

Para la asignación inequívoca de C-7 observemos el espectro HSQC (véase Figura 6.16). Existe una señal (la primera de izquierda a derecha), cuyo valor en el eje horizontal coincide con el protón H-7 (δ : 8.85 ppm) y en el eje vertical su valor es de δ : 165.3 ppm. Por tanto podemos concluir, que la señal referenciada en el eje vertical, con el valor mencionado es de C-7.

Calculando los desplazamientos para C-2 y C-3, se obtiene que C-2 (157.8 ppm) se encuentra a mayor frecuencia que C-3 (153.2 ppm). Por tanto una asignación tentativa es: δ : 150.0 ppm, desplazamiento químico de C-2 y δ : 146.2 ppm de C-3. Dicha asignación será corroborada con el espectro HMBC.

A partir del espectro HSQC (véase Figura 6.17) podemos deducir que señales pueden corresponder a los carbonos C-9, C-10, C-6 y C-4, dado que ya hemos asignado en el espectro de RMN- ^1H las señales para cada uno de los protones.

La primer señal (de izquierda a derecha) que aparece en el espectro HSQC amplificado, correlaciona a H-9 (δ : 7.39-7.41 ppm), con el carbono cuyo desplazamiento químico se encuentra en δ : 120.5 ppm. Por tanto, podemos asignar dicho desplazamiento a C-9.

La segunda señal (de izquierda a derecha) del espectro HSQC amplificado, tiene su valor en el eje horizontal en δ : 7.35-7.37 ppm, mismo que se corresponde con H-10; y su valor en el eje vertical en δ : 128.3 ppm. Por tal razón, podemos decir, que

la señal que aparece en el espectro de carbono en el desplazamiento mencionado arriba, se debe a C-10.

La tercer señal del mismo espectro, correlaciona el protón H-6, que produce un doble de dobles (δ : 7.08-7.10 ppm); con el carbono que aparece en: δ : 123.4 ppm. Entonces, podemos asignar a C-6, la señal que aparece en tal desplazamiento químico.

La señal que correlaciona a H-4, con el carbono que aparece en δ : 119.7 ppm, es indicativo que el carbono que aparece en tal desplazamiento químico es C-4.

La última señal, que correlaciona al protón H-5 y al carbono con desplazamiento químico en δ : 119.3 ppm, es muestra de que C-5 es el átomo que se encuentra a menor frecuencia.

En el espectro de carbono, falta una señal por asignar, ésta es la que se encuentra en: δ : 120.1 ppm. Podemos decir que dicha señal se debe a C-1, que es el átomo de carbono que no ha sido asignado.

El espectro de HMBC, corrobora las asignaciones realizadas tanto para carbono como para protón.

El protón del grupo hidroxilo que se encuentra en el C-2, debe correlacionar con C-2, C-3 y C-1. Mientras que el protón del grupo hidroxilo que se encuentra en el C-3, debe correlacionar con C-2, C-3 y C-4.

En el espectro HMBC (véase Figura 6.18), las señales denominadas como 1, 2 y 3 muestran la correlación que existe entre el protón de uno de los grupos hidroxilo con los átomos C-2, C-3 y C-1. Mientras que las señales 4, 5 y 6 correlacionan al protón del otro grupo hidroxilo con C-2, C-3 y C-4. Lo que significa que la señal en δ : 12.92 ppm sí se debe al protón del grupo hidroxilo que se encuentra enlazado a C-2 y que la señal en δ : 9.26 ppm, se debe, efectivamente al protón del grupo hidroxilo enlazado al C-3.

Podría pensarse que puede estar invertido el orden, ya que C-1 y C-4 son contiguos. Sin embargo, se determinaron los desplazamientos químicos esperados en un

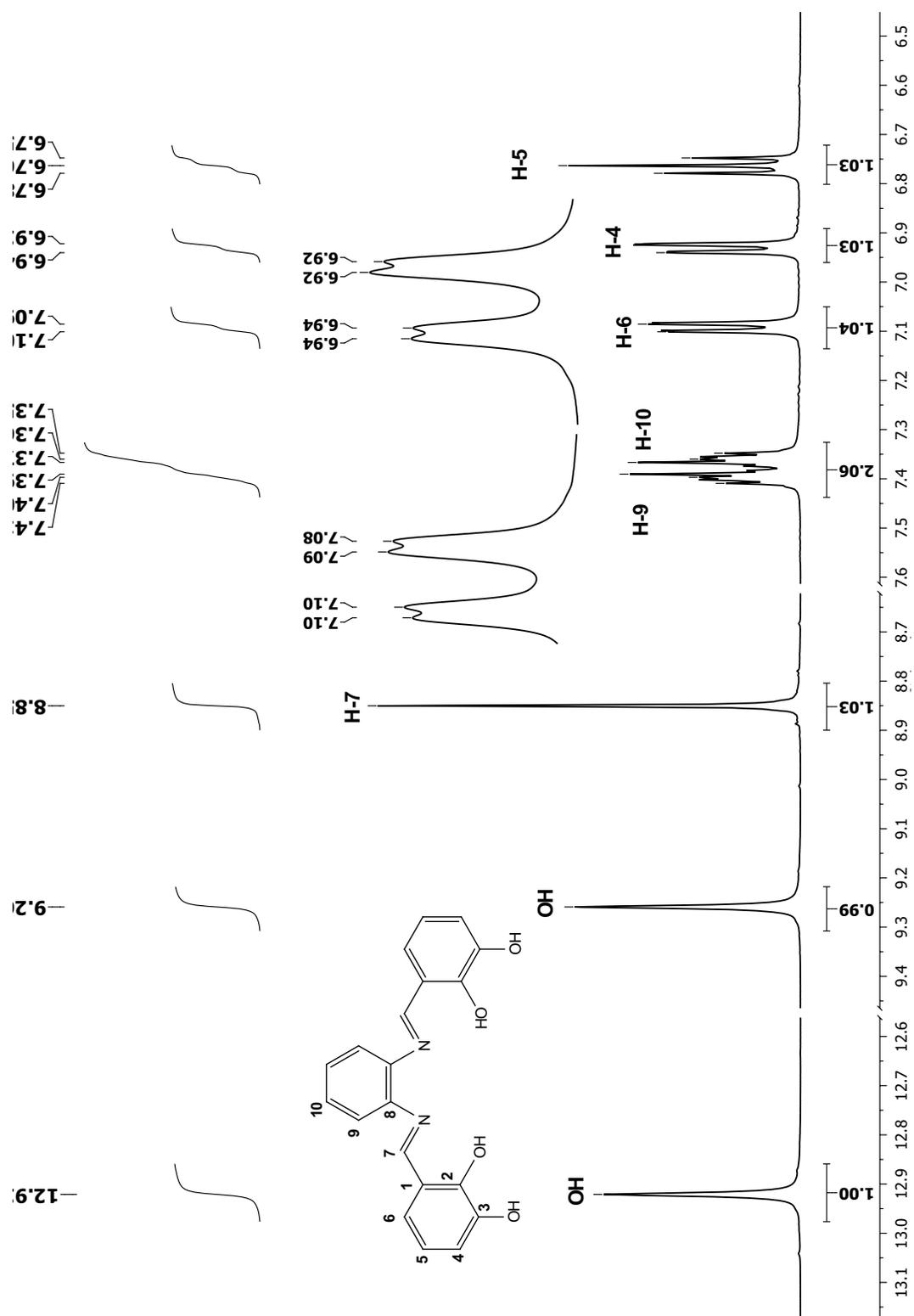
espectro de carbono, mediante cálculos y los resultados obtenidos (C-1: δ : 124.5 ppm y C-4: δ : 119.4 ppm) confirman que se encuentra a mayor frecuencia el átomo de C-1 que el de C-4. Así mismo, los valores obtenidos en el programa MestRenova, a partir de la simulación del espectro (C-1: δ : 120.08 ppm y C-4: δ : 117.82 ppm); nos indica lo mismo.

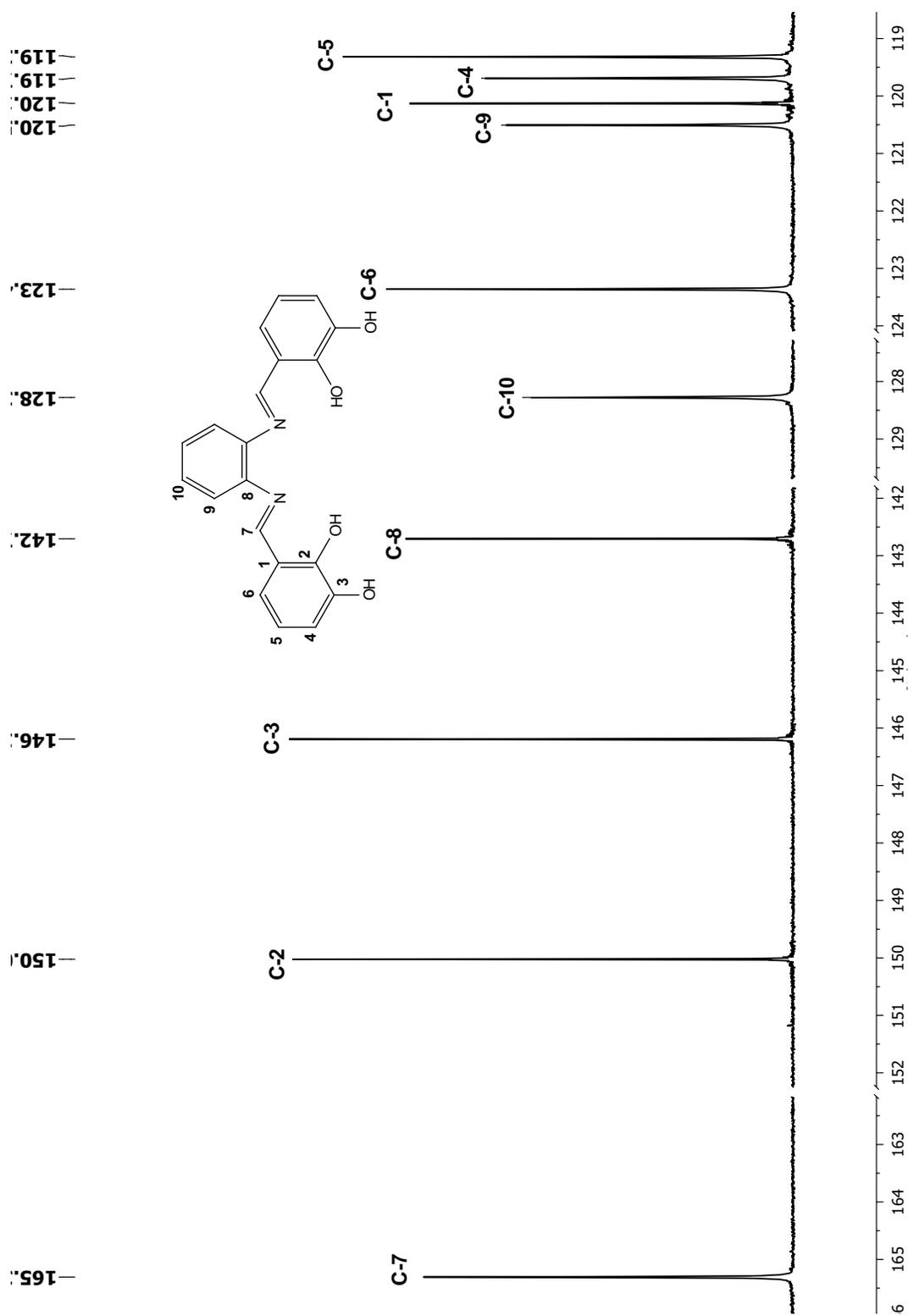
Las señales 7, 8, 9, 10 y 11 del espectro HMBC; nos corrobora que la asignación hecha para algunos desplazamientos químicos de los átomos de carbono, presentes en la molécula es correcta; dado que la señal en δ : 8.85 ppm ha sido asignada inequívocamente (H-7), ya que por un lado se encuentra muy bien reportado en la literatura el valor esperado para un protón debido a una imina y por el otro es una constante que hemos observado en los otros compuestos sintetizados.

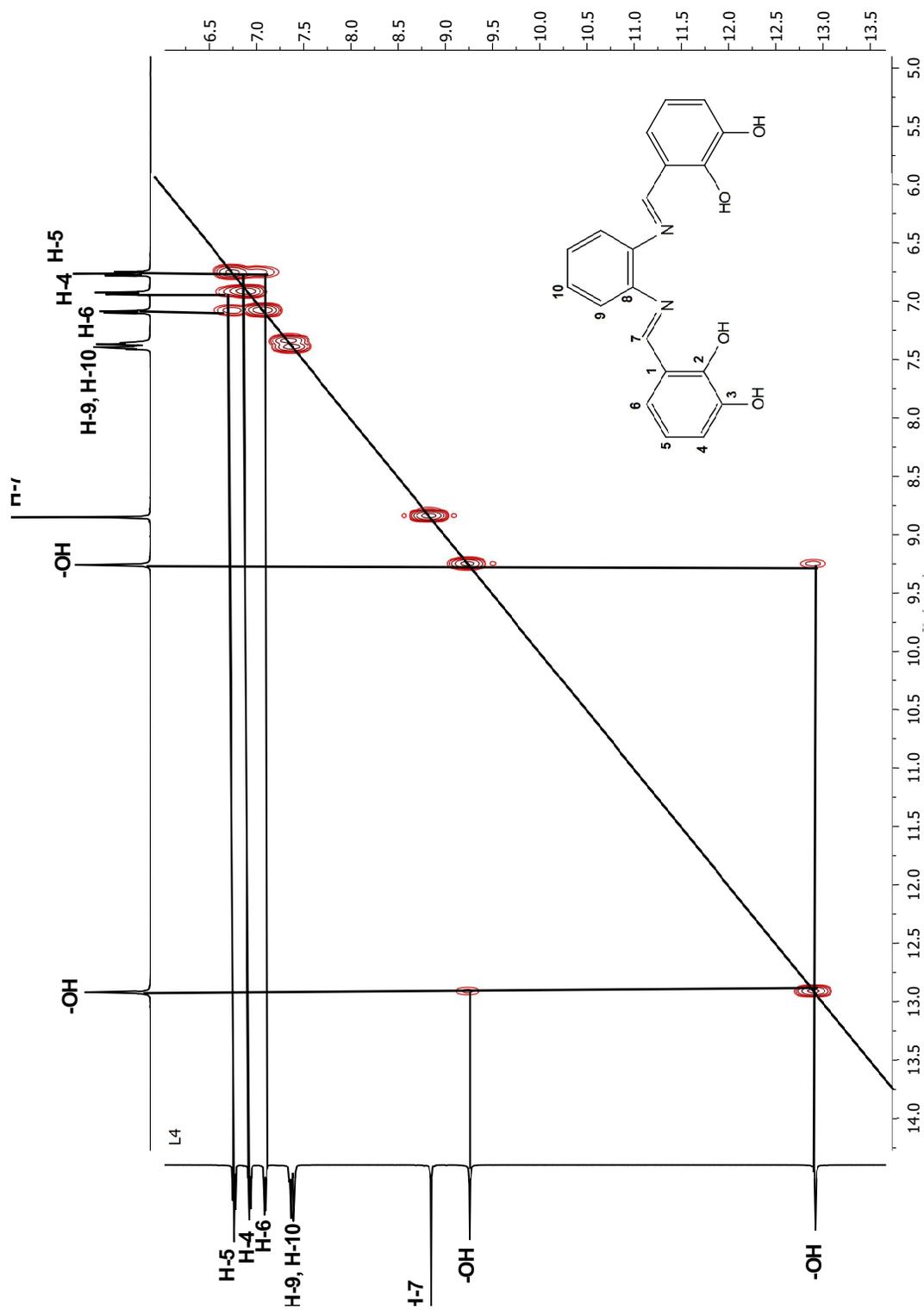
El H-7 debe correlacionar principalmente con el C-1, C-2, C-6 y C-8. Sin embargo, en el espectro observamos que dicho protón correlaciona con cinco átomos de carbono, que aparecen en: δ : 120.1 ppm, δ : 123.4 ppm, δ : 142.7 ppm, δ : 146.2 ppm y δ : 150.0 ppm, de los cuales los tres primeros y el último mencionados están asignados efectivamente a C-1, C-6, C-8 y C-2 de forma respectiva. El cuarto desplazamiento mencionado, lo hemos asignado a C-3 y que sí correlaciona con H-7, sólo que a cuatro enlaces de distancia.

Las demás señales presentes en el espectro HMBC confirman que nuestra asignación es correcta.

Véase las señales denominadas 16, 17, 18, 19, 20, 21 y 22. Las tres primeras corresponden a la correlación del protón H-6 con los átomos de carbono C-5, C-2 y C-7 respectivamente. Mientras que las cuatro señales restantes presentan la correlación entre H-4 y C-5, C-6, C-3, C-2 de forma respectiva.

Figura 6.13: Espectro de RMN- ^1H de L4

Figura 6.14: Espectro de RMN- ^{13}C de L4



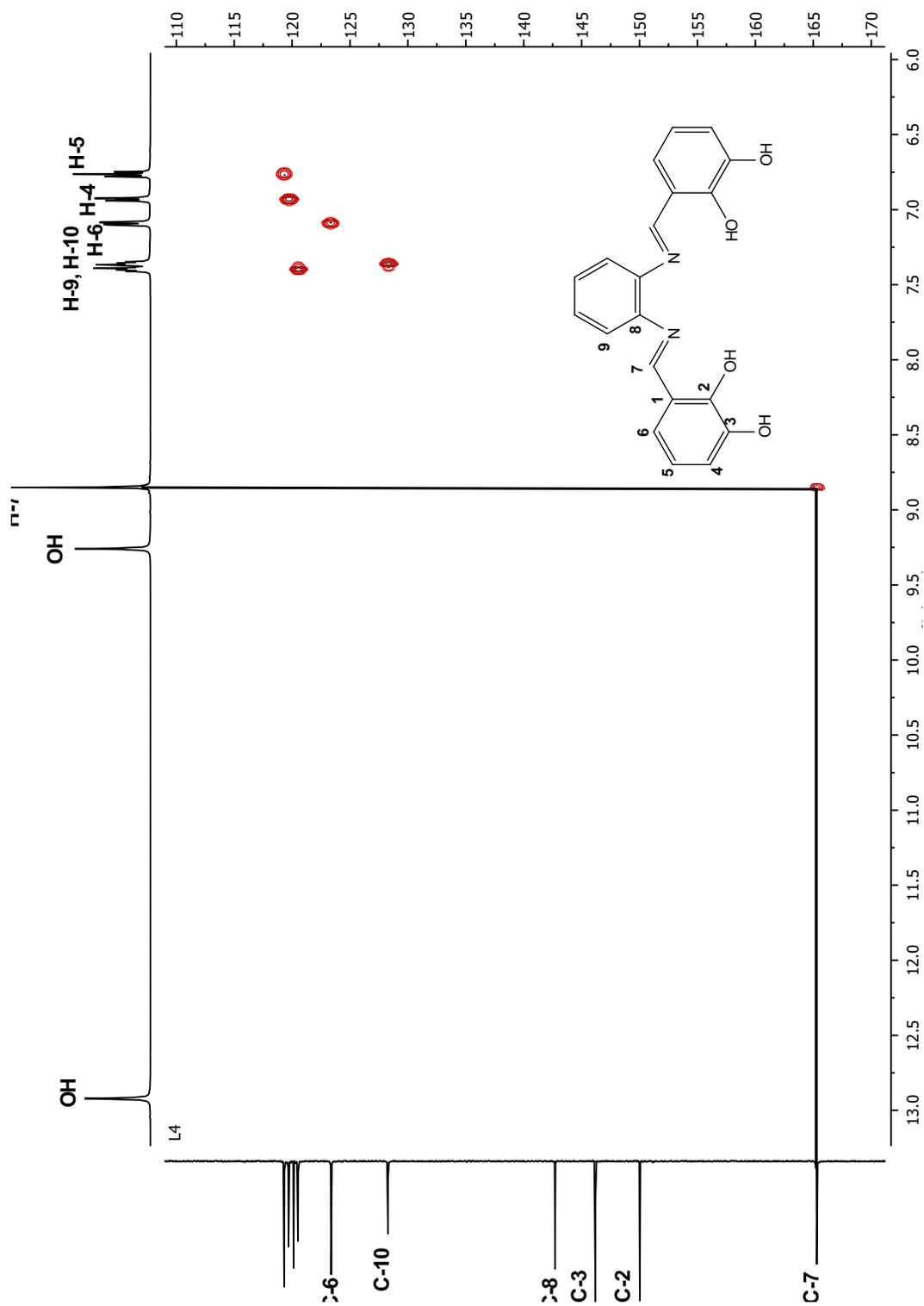


Figura 6.16: Espectro HSQC de L4

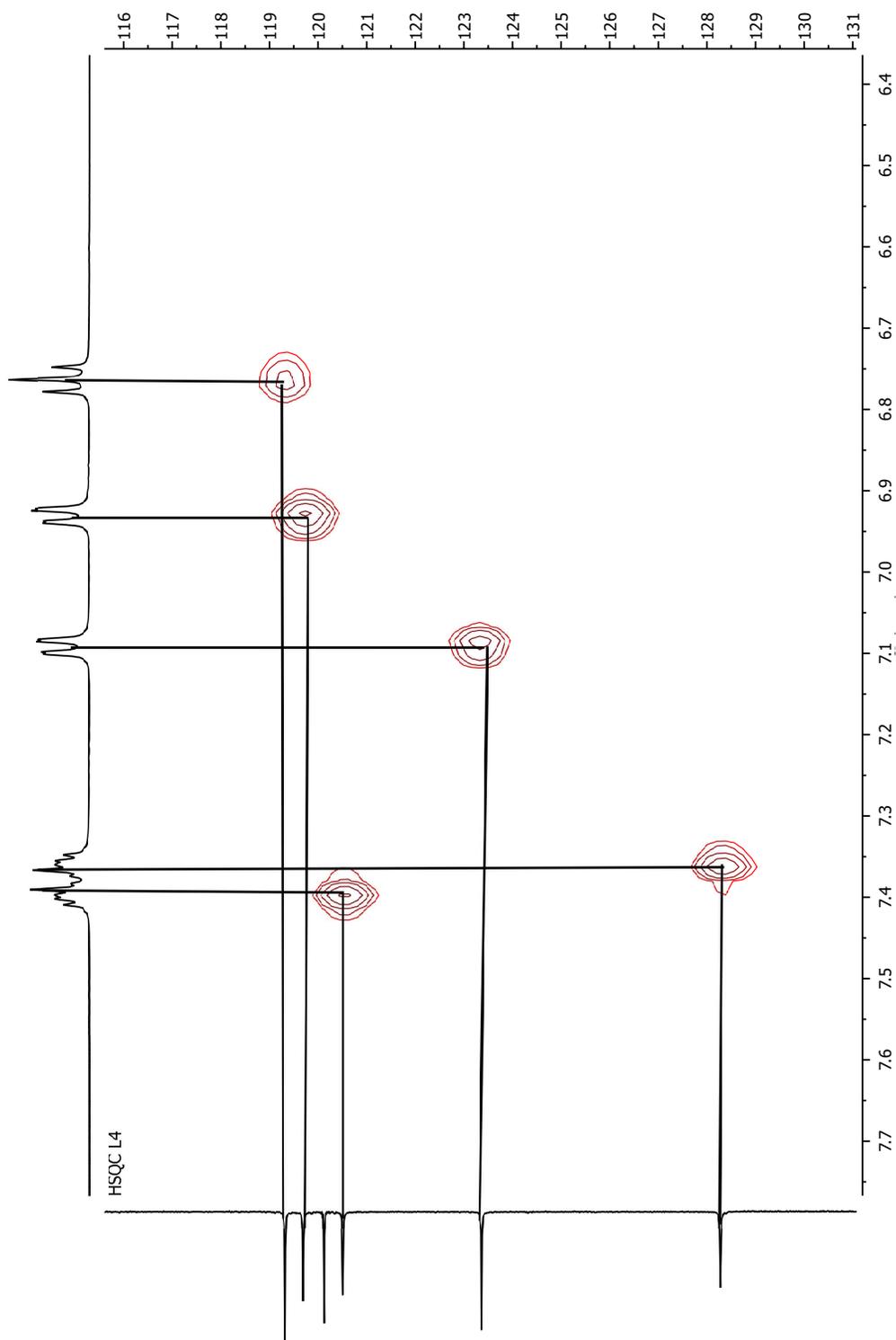
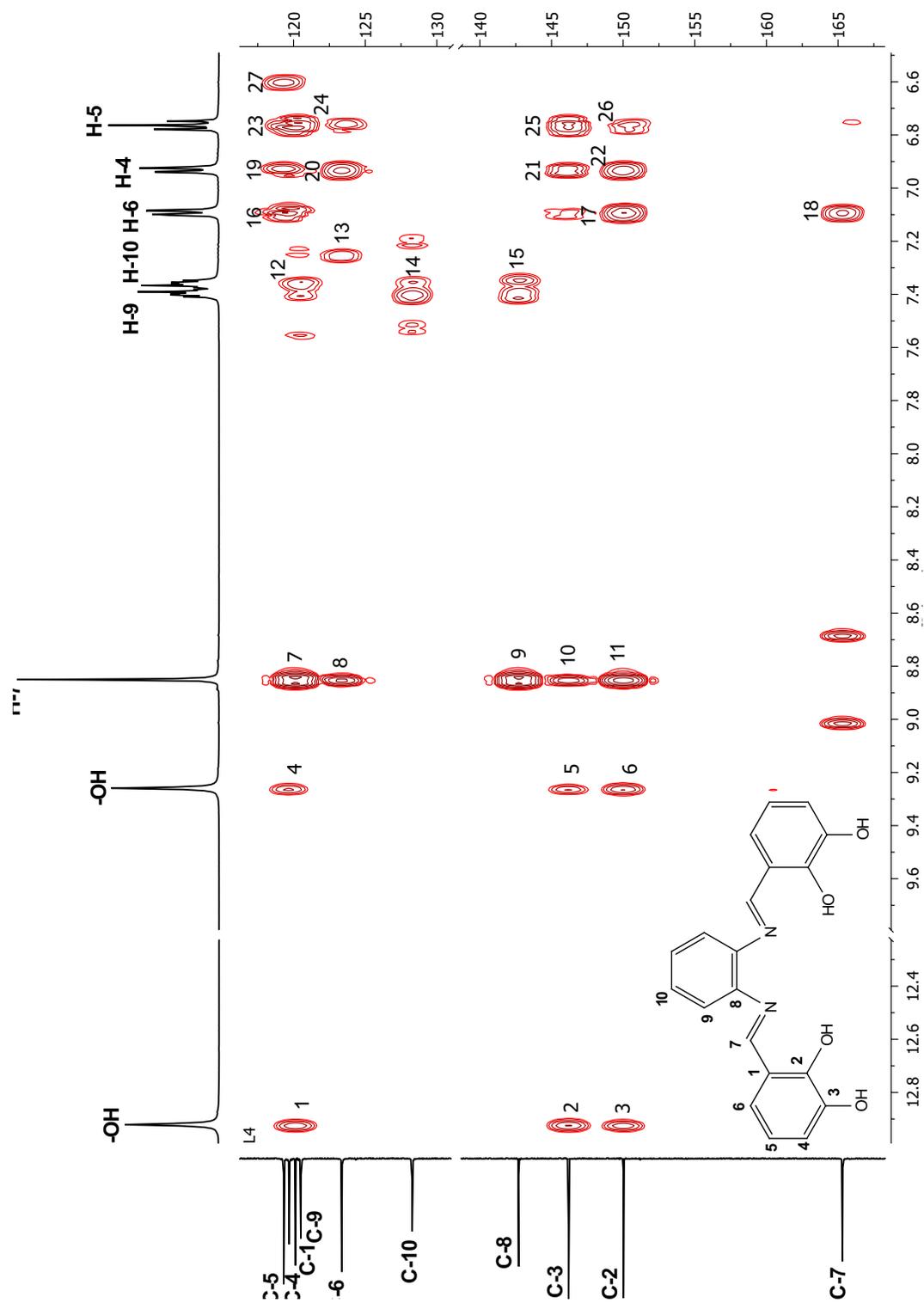


Figura 6.17: Espectro HSQC de L4 en el intervalo de 6.4-7.8 ppm



COMPUESTO L5.

El compuesto L5 es un compuesto simétrico, por tanto se espera que sólo aparezcan la mitad de señales de protones del total que tiene el compuesto, es decir, diez. En el espectro de RMN-¹H (véase Figura 6.19) podemos observar, con los valores obtenidos a partir de las integrales realizadas con el programa MestReNova, que el total de protones en el compuesto es de diez (valor esperado).

Observando la estructura del compuesto L5 (véase Figura 6.5), que difiere del compuesto L4 por el grupo metoxi enlazado al C-3 (véase Figura 6.4); sabemos que se espera un singulete a frecuencias altas debido al protón del grupo hidroxilo, que se encuentra enlazado al C-2. Así mismo se espera un singulete perteneciente al protón (H-7) del grupo imino, enlazado al C-7.

El protón de un grupo imino regularmente se encuentra en un intervalo de 8-9, por lo tanto podemos decir que el singulete que aparece en δ : 8.85 ppm (véase Figura 6.13) corresponde a H-7.

De tal forma que el singulete que aparece en δ : 13.03 ppm corresponde entonces al protón del grupo hidroxilo enlazado al C-2.

También se espera un singulete, con mayor intensidad que los otros, debido a los tres protones del grupo metoxi. Dicha señal, en el espectro de RMN-¹H, se observa en δ : 3.76 ppm.

Para el caso de los protones H-4 y H-6 (véase Figura 6.5), se tiene un comportamiento similar. Es decir, ese protón tiene como vecinos a dos protones, en posiciones tanto orto como meta, con diferentes constantes de acoplamiento; por tanto se espera que la señal sea un doble de dobles.

Sin embargo, se espera a una frecuencia mayor la señal de H-6, debido a que se encuentra más desprotegido, ya que a tres y cuatro enlaces de distancia de dicho protón se encuentra el grupo imino y el grupo hidroxilo respectivamente. Mientras que H-4 sólo tiene a tres enlaces de distancia el grupo hidroxilo.

Por tal motivo, podemos decir que la señal doble de dobles que va de δ : 7.06-7.08

ppm corresponde a H-4 y la señal doble de dobles en δ : 7.19-7.21 ppm se debe a H-6. Dicha asignación será corroborada con los demás espectros, como el COSY, HSQC y HMBC.

El H-5 tiene dos protones vecinos, ambos en posición orto a éste; por tal motivo se espera que la señal para este protón sea un triplete. En el espectro de protón obtenido, se observa un triplete en δ : 6.84-6.87 ppm, que se puede asignar a H-5. En el espectro COSY se observa, que por encima de las señales doble de dobles, pertenecientes a la diagonal, existen otras dos señales. Si ambas se extrapolan al eje vertical, notamos que su valor en ese eje se corresponde con el valor del triplete. De igual forma, hay dos señales, debajo de la señal del triplete que se encuentra sobre la diagonal; que extrapolando al eje vertical los valores coinciden con las señales doble de dobles. Lo que nos indica, igual que en L4, que los protones con señales doble de dobles no son vecinos entre sí y sí son vecinos del protón cuya señal es un triplete. Corroborándonos por una parte, que el triplete se debe al H-5 y que las señales dobles de dobles son efectivamente a causa de los protones H-4 y H-6. Así como que el protón H-5 es vecino, simultáneamente, de los protones H-4 y H-6.

Asignadas ya, la mayoría de las señales, podemos decir que el multiplete que se encuentra en δ : 7.35-7.40 ppm, corresponde a los protones H-9 y H-10. En el COSY no podemos extraer mucha información al respecto. Sin embargo y debido a la desprotección que posee H-9, por encontrarse a menos enlaces de distancia del nitrógeno, se espera que dicho protón aparezca a una frecuencia mayor.

En el espectro de RMN-¹³C esperamos la existencia de once señales, dado que el compuesto L5 tienen once átomos de carbono diferentes.

Se espera que la mayoría de las señales aparezcan entre 100-160 ppm, ya que es el intervalo donde aparecen los átomos de carbono pertenecientes a compuestos aromáticos. Sin embargo, en el L5 también existe un átomo de carbono que pertenece a una cadena lineal, éste es el que conforma al grupo metoxi. La señal para

éste se espera en el intervalo de 40-60.

Si observamos el espectro de RMN-¹³C (véase Figura 6.20), podemos apreciar claramente once señales.

La señal que podemos asignar sin duda alguna es la que aparece en: δ :56.1 ppm. Ésta corresponde al carbono del grupo metoxi. El espectro HSQC (véase Figura 6.22), muestra la correlación de dicho átomo de carbono con los protones del metilo del grupo metoxi.

Las señales de los carbonos unidos a un heteroátomo, que son más electronegativos que el carbono, se espera que aparezcan a frecuencias más altas; tal es el caso de C-2, C-3, que se encuentran enlazados al oxígeno del hidroxilo y al oxígeno del grupo metoxi respectivamente; así como C-7 y C-8, que se encuentran enlazados al nitrógeno del grupo imino.

De los carbonos mencionados arriba, sólo C-7 tiene enlazado un protón; los otros tres carbonos son cuaternarios. Haremos empleo del espectro HSQC para determinar que señal es del C-7.

En el espectro HSQC del L5 (véase Figura 6.22), se puede observar que la señal del eje vertical, con la frecuencia más alta: δ :164.8 ppm, está relacionada con la señal singulete en δ : 8.85 ppm, del eje horizontal; que corresponde al protón H-7. Por tanto podemos asignar al C-7, en el espectro de RMN-¹³C, la señal en δ :164.8 ppm.

También podemos ver en el espectro HSQC (véase también Figura 6.23) cuatro señales de carbono que no están asociadas a ningún protón. Las que aparecen en: δ :119.8 ppm, δ :142.5 ppm, δ :148.4 ppm y δ :151.1 ppm. Estas señales se deben a los cuatro átomos de carbono cuaternarios que existen en la molécula, los ya mencionados: C-2, C-3 y C-8; así como también a C-1. De estos cuatro, el único que no tiene enlazado a sí un heteroátomo es C-1, por tanto podríamos asignar a dicho carbono la señal con la menor frecuencia, de las mencionadas arriba.

Es decir, la señal en δ :119.8 ppm se debe a C-1.

Se realizaron los cálculos para encontrar los desplazamientos químicos teóricos para protón y carbono, que debieran tener cada uno de los átomos presentes en la molécula; así como también se realizaron los espectros simulados en MestRenova. De los datos obtenidos, dado que hay congruencia a partir de los dos métodos (calculado y simulado), sabemos que C-8 se encuentra a una frecuencia menor que C-2 y C-3. Por tanto la señal en δ :142.5 ppm, podemos asignarla a C-8.

El átomo de carbono (en la zona de los aromáticos) que se encuentra a menor frecuencia, según el espectro simulado y los cálculos realizados, es C-4. Observando el espectro HSQC, podemos notar que la señal de menor frecuencia, en el eje vertical; se halla relacionado con el protón asignado a H-4, que produce una señal doble de doble en δ : 7.06-7.08 ppm. Por tanto, podemos decir que la señal que aparece en el espectro de RMN-¹³C en δ :115.9 ppm se debe efectivamente a C-4. Sin embargo hay disparidad en los resultados para C-2 y C-3. A partir de los valores calculados, C-2 se encuentra a menor frecuencia que C-3; a partir del espectro simulado C-2 está a mayor frecuencia. Para resolver inequívocamente la asignación que habremos de hacer, emplearemos el espectro HMBC (véase Figura 6.24).

Se espera que el protón H-5, correlacione con C-3 y no C-2, mientras que H-6 deberá correlacionar con C-2 y no C-3. Dado que dichas correlaciones, nos indicaran el desplazamiento químico para los átomos de carbono mencionados arriba, sólo prestaremos atención a la correlación que tienen tales protones, con sus respectivos átomos de carbono a tres enlaces de distancia.

Observando el espectro, vemos que la señal de H-5 correlaciona con los átomos de carbono que presentan los siguientes desplazamientos: δ :148.4 ppm, δ :119.8 ppm y δ :115.9 ppm. Los últimos dos, los hemos asignando a C-1 y C-4 respectivamente. El protón H-6 correlaciona con los átomos de carbono que se encuentran en: δ :164.8 ppm, δ :151.1 ppm y δ :115.9 ppm. El primer y último desplazamientos mencionados, han sido asignados a C-7 y C-4 respectivamente.

De forma que la señal (en la correlación con H-5) no asignada en δ :148.4 ppm, se

debe a C-3 y la señal en δ :151.1 ppm (en la correlación con H-6) se debe a C-2. Dichas asignaciones, nos indican que C-2, se encuentra a mayor frecuencia que C-3, como lo establece el espectro simulado.

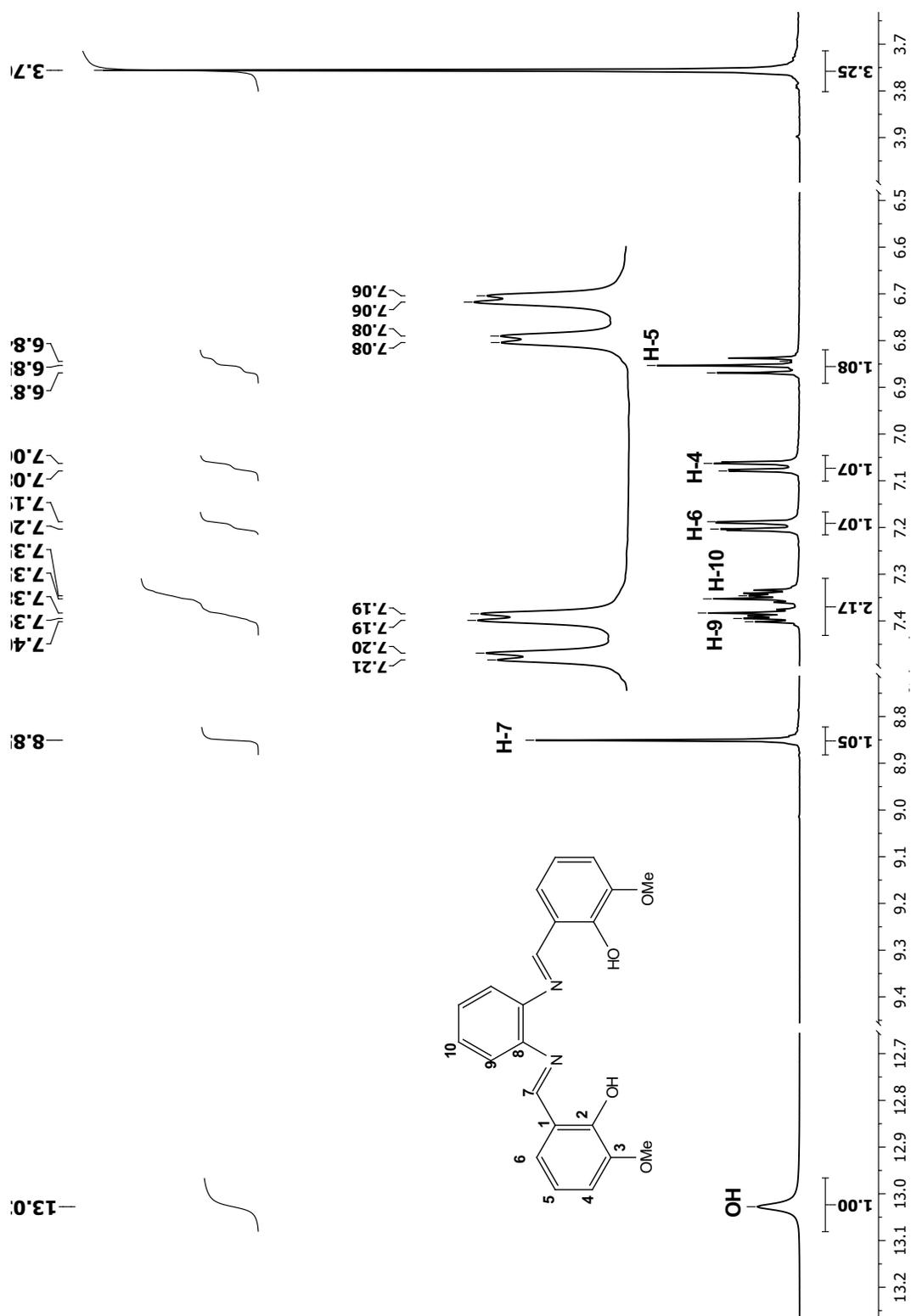
La correlación que también corrobora la asignación hecha arriba, para C-3 y C-2, es la señal 18, ya que muestra la correlación entre los protones del metilo en el grupo metoxi con el átomo de carbono al cual se encuentra unido éste; es decir C-3. Dichos protones correlacionan con el carbono que posee el desplazamiento químico δ :148.4 ppm, mismo que arriba asignamos como C-3.

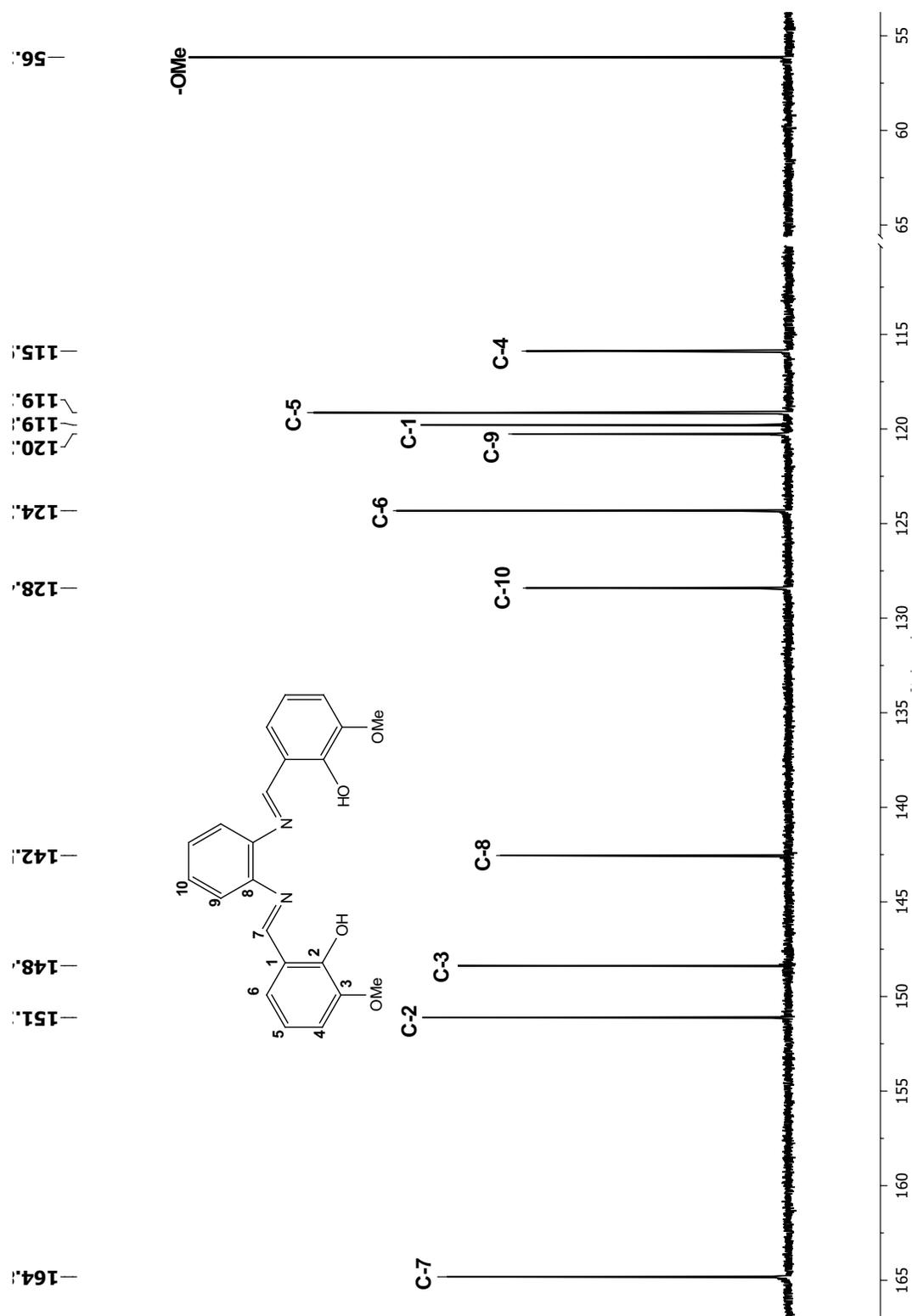
La señal de carbono que correlacione en el HSQC, con la otra señal doble de dobles, en δ : 7.19-7.21 ppm (H-6), se deberá a C-6. Dicha señal se encuentra en δ :124.3 ppm.

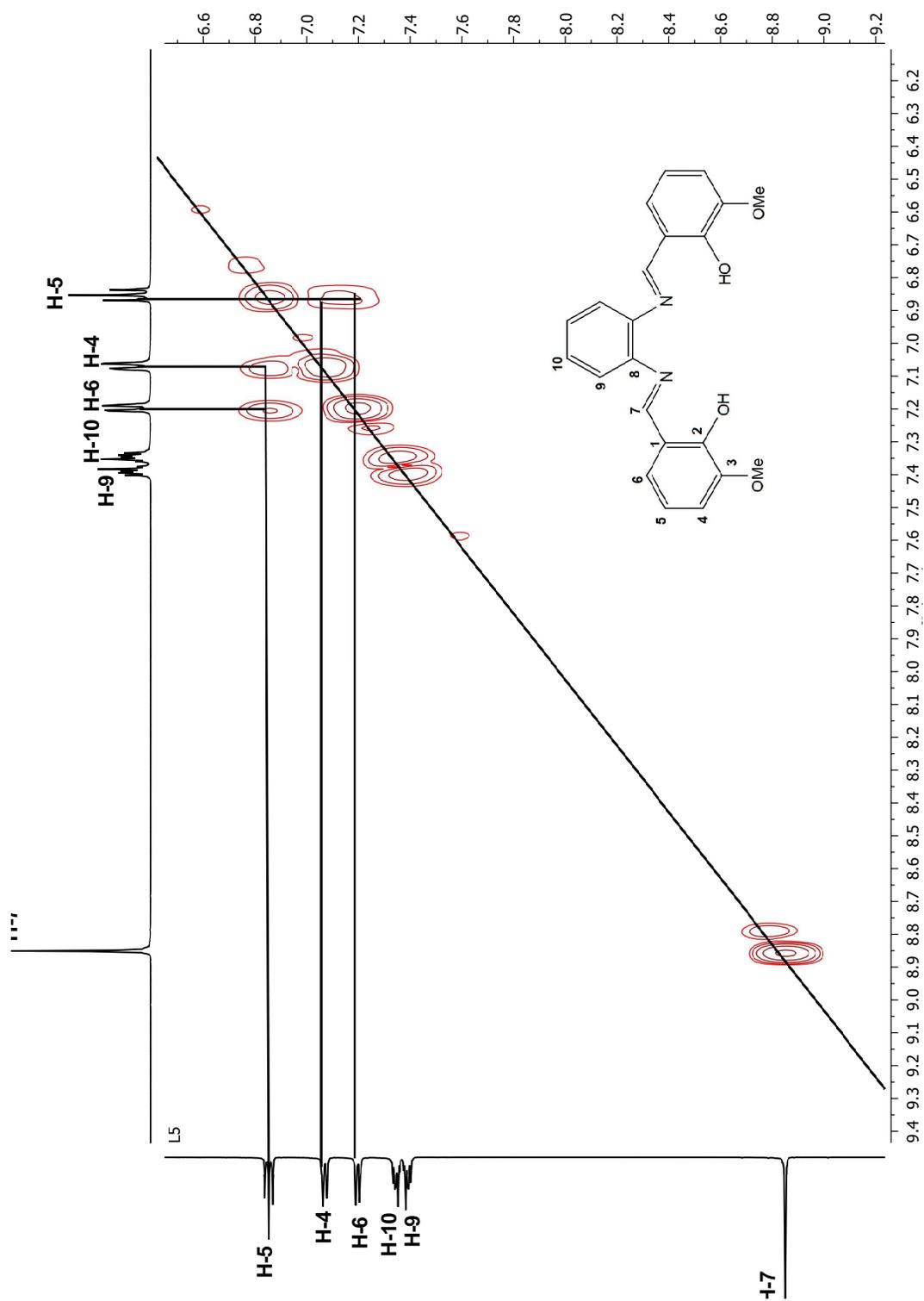
En el mismo espectro, la señal de carbono que correlaciona con H-5, es decir con el triplete en δ : 6.84-6.87 ppm; es la que tiene un desplazamiento químico de δ :119.1 ppm. Dicho desplazamiento, podemos entonces asignarlo a C-5.

Para el caso de C-9 y C-10, el espectro simulado y los cálculos realizados indican que C-9 se encontrará a una frecuencia menor que C-10.

En el espectro de carbono, las únicas señales que faltan por asignar se encuentran en: δ :128.4 ppm y δ :120.3 ppm. La primera la asignamos a C-10 y la última a C-9. El espectro HSQC demuestra que la señal en δ :120.3 ppm correlaciona con H-9, y la señal en δ :128.4 ppm con H-10. Lo que nos indica que la asignación realizada es correcta.

Figura 6.19: Espectro de RMN- ^1H de L5

Figura 6.20: Espectro de RMN- ^{13}C de L5



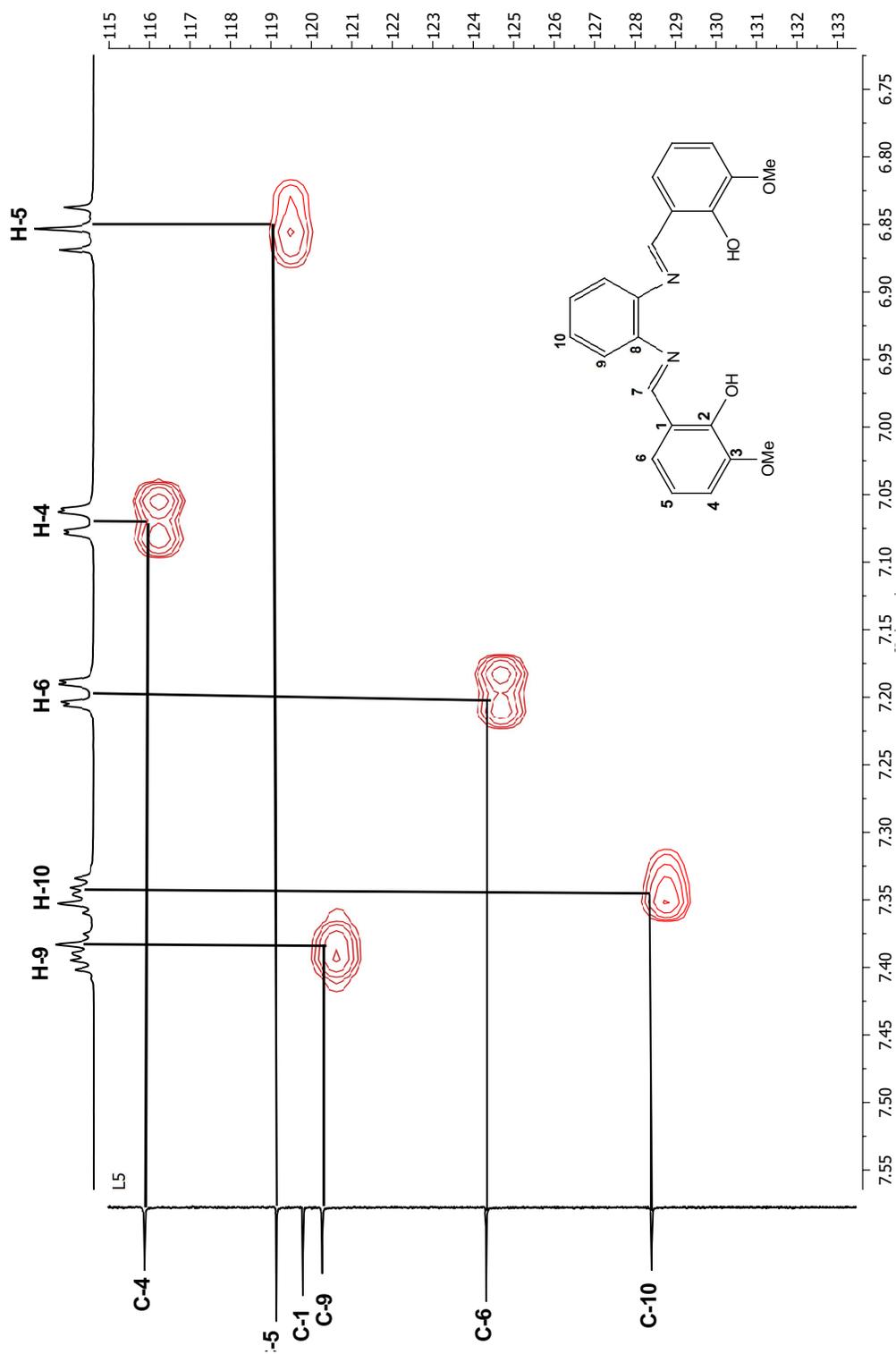


Figura 6.22: Espectro HSQC de L5

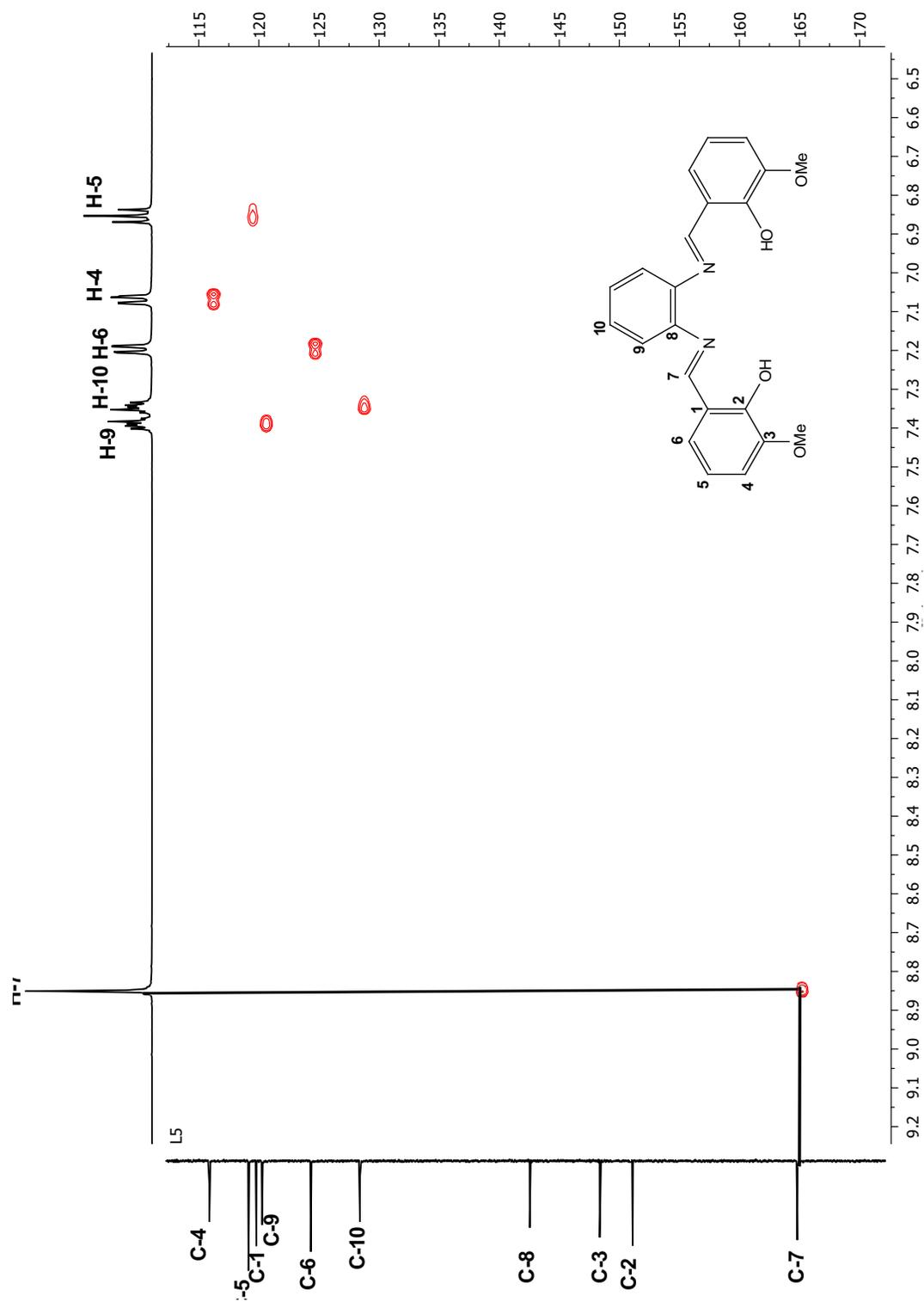


Figura 6.23: Espectro HSQC de L5 en el intervalo de 6.5-8.0 ppm

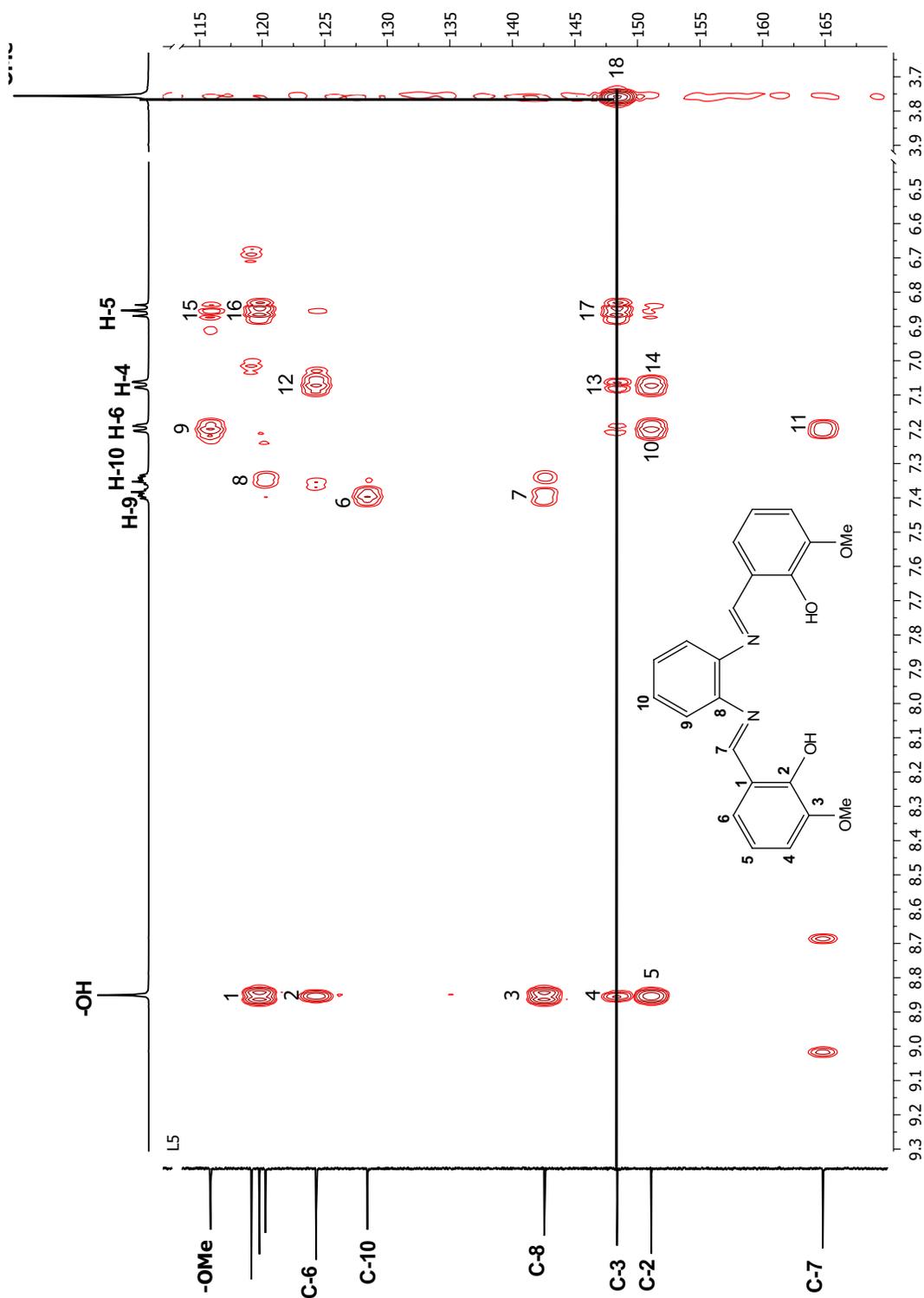


Figura 6.24: Espectro HMBC de L5

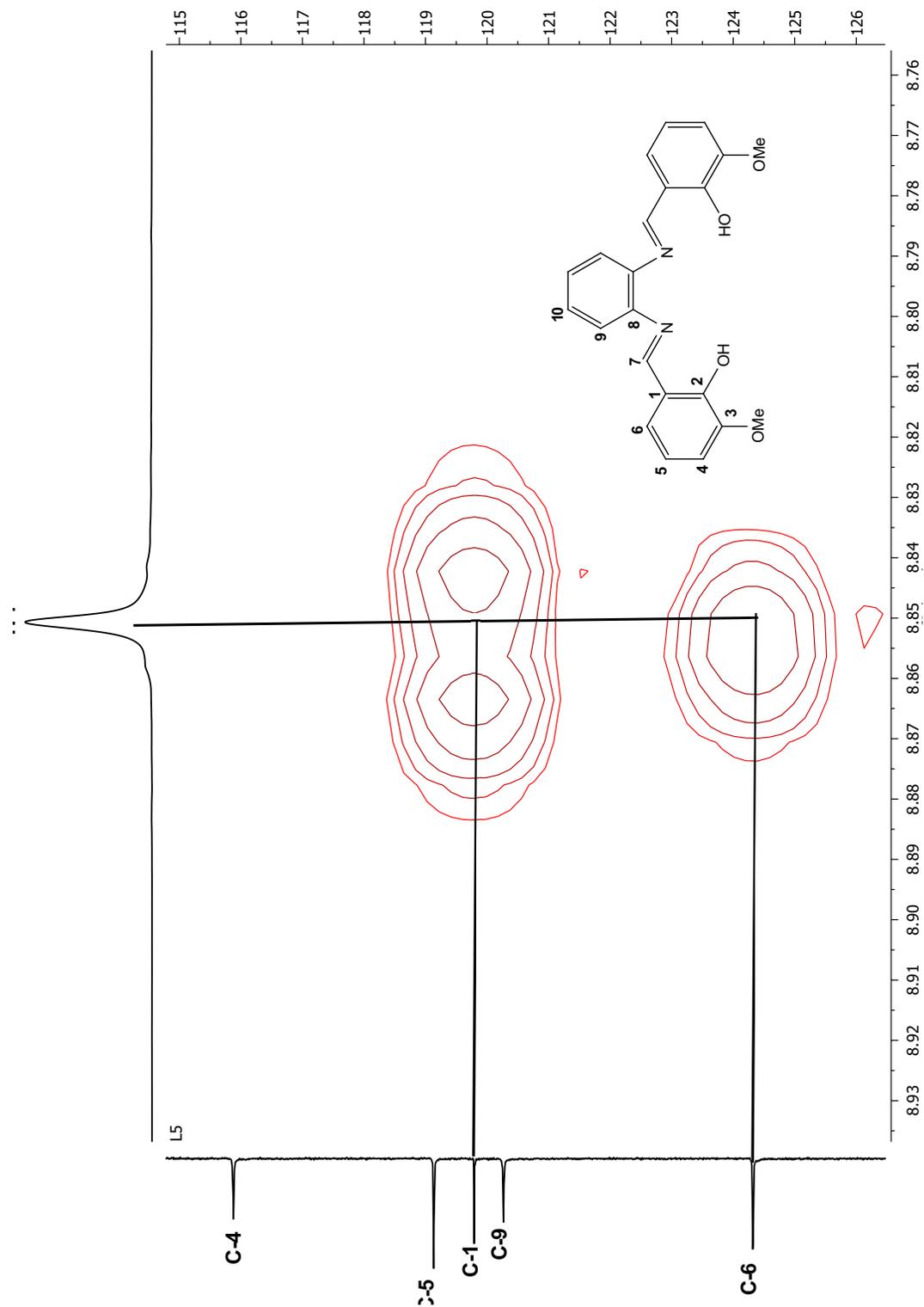


Figura 6.25: Espectro amplificado HMBC de L5, en el intervalo de 8.76 a 8.93 ppm

6.2. Caracterización del acetilacetonato de vanadilo, VO(acac)₂

Se pusieron a reaccionar 3.0612 g (1.13×10^{-2} moles) de $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con 2.5 mL de 2,4-pentanodiona (2.4×10^{-2} moles), como se describió en la parte experimental (véase capítulo 3, sección 3.3).

Al final de la reacción, antes de la recristalización, se obtuvieron 2.8088 g de acetilacetonato de vanadilo. Una vez recristalizado el compuesto, se obtuvieron, 0.8080 g de acetilacetonato de vanadilo puro. Considerando dicha masa, se calcula el rendimiento de reacción, el cual es 27 %.

El acetilacetonato de vanadilo es un compuesto que se encuentra muy bien caracterizado, ya que se descubrió desde hace mucho tiempo atrás. En este trabajo de investigación, se analizó empleando espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía UV-visible, susceptibilidad magnética y análisis elemental.

Es un compuesto sólido, color verde esmeralda. El análisis elemental experimental es, C:45.49 % e H:5.36 %; comparado con el análisis elemental calculado, C:45.29 % e H:5.32 %, podemos decir que concuerdan satisfactoriamente. La fórmula molecular es $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$.

Es un compuesto paramagnético, dado que el átomo de vanadio en forma de vanadilo presente en el compuesto, posee un electrón desapareado.

Realizando la medición de susceptibilidad magnética [Bain and Berry, 2008] y los cálculos necesarios (ver ANEXOS), se determinó que el momento efectivo de dicho compuesto es: $\mu_{ef} = 1.76 \text{ MB}$; lo que nos corrobora que el vanadio tiene un electrón desapareado.

Las bandas más significativas de este compuesto, en el espectro de IR (véase Figura 6.26) son: $483 \text{ cm}^{-1} (\nu_{\text{V-O}})$, $922 \text{ cm}^{-1} (\nu_{\text{V=O}})$, $1519 \text{ cm}^{-1} (\nu_{\text{acac}})$ y $2922\text{-}3000 \text{ cm}^{-1} (\nu_{\text{-CH}_3})$

Los compuestos que poseen el grupo vanadilo, suelen presentar en el espectro electrónico de absorción tres transiciones *d-d* características que corresponden a: $d_{xy} \longrightarrow (d_{xz}, d_{yz})$; $d_{xy} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$ y $d_{xy} \longrightarrow d_{z^2}$. Sin embargo, sólo se pueden

observar las dos bandas de menor energía, que corresponden a las dos primeras transiciones descritas arriba.

En el espectro electrónico de absorción de UV-visible, véase Figura 6.27, se pueden observar claramente dos bandas de absorción, que se deben a las transferencias electrónicas $d-d$, $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ y $d_{xy} \rightarrow (d_{xz}, d_{yz})$; mismas que aparecen en $\lambda = 588nm$ y $\lambda = 768nm$ respectivamente. Siendo la primer transición la de mayor energía.

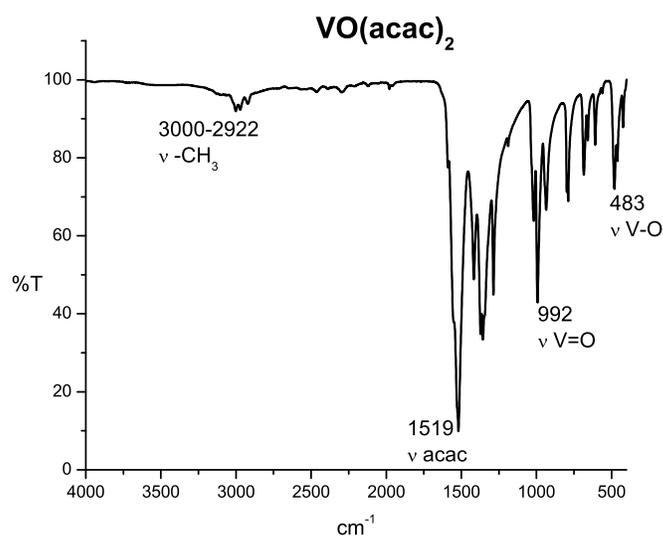


Figura 6.26: Espectro de IR del $VO(acac)_2$ en estado sólido mediante reflectancia difusa

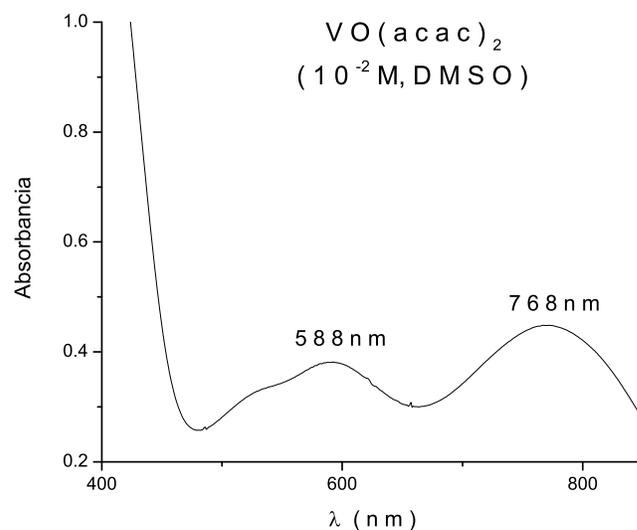


Figura 6.27: Espectro UV-visible del $\text{VO}(\text{acac})_2$ en $\text{DMSO } 1 \times 10^{-2} \text{ M}$

6.3. Nuevos compuestos de coordinación de vanadio(IV) y (V)

Se obtuvieron tres series de compuestos de coordinación. Cada serie consiste en cinco compuestos de vanadio, cada uno fue sintetizado como se indica en el Procedimiento Experimental.

Los compuestos de la primera serie se analizaron mediante técnicas analíticas como análisis elemental (AE), susceptibilidad magnética y espectrometría de masas; así como mediante técnicas espectroscópicas, Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Espectroscopía UV-visible (UV-vis) y Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR). A los compuestos obtenidos durante la segunda y tercera series de reacciones (repeticiones) no se le realizaron todos los estudios que a los de los primera; sin embargo, es posible discutir perfectamente la naturaleza y estructura de ellos.

Cabe mencionar que antes de realizar las repeticiones, se estandarizó el método de síntesis, partiendo de condiciones reportadas en la bibliografía citada para reaccio-

nes semejantes y modificando los tiempos de reacción. Es decir, la reacción entre el acetilacetionato de vanadilo con el ligante 1 se llevó a cabo durante seis, doce y veinticuatro horas.

Los resultados de variar el tiempo de reacción y el cálculo de los rendimientos de reacción, nos condujeron a determinar que el tiempo óptimo de reacción empleando agitación y etanol como disolvente es de veinticuatro horas.

Antes de comenzar con la discusión se expondrán primero los resultados obtenidos a partir de cada técnica empleada. La discusión que se desarrolla más adelante, se dará a partir de la comparación entre las reacciones llevadas a cabo.

La hipótesis inicial es que los compuestos obtenidos bajo condiciones atmosféricas poseen el vanadio en estado de oxidación (V) y que los compuestos obtenidos en condiciones de atmósfera de nitrógeno contienen (IV).

6.3.1. Compuestos de coordinación bajo condiciones atmosféricas

Compuestos de la primera serie y la segunda serie

En todas las reacciones, el primer reactivo que se colocó en el matraz bola fue el acetilacetionato de vanadilo en etanol, éste no es muy soluble en dicho disolvente. Una vez que se le agregaba el ligante, la mezcla comenzaba a tornarse verde y la aparición de un precipitado del mismo color se podía observar.

Análisis elemental y Espectrometría de masas

Acorde a la tabla descrita abajo (véase tabla 6.2), podemos indicar que el análisis elemental experimental y calculado de cada uno de los compuestos concuerdan satisfactoriamente con la fórmula propuesta.

Los espectros de masas de cada uno de los compuestos muestran las especies más estables y abundantes en las cuales la molécula se ioniza, fragmentándose o formándose compuestos más complejos.

Tabla 6.2: Análisis elemental de los compuestos de coordinación de vanadio

| Análisis elemental experimental y calculado | | | |
|---|--------------------------|-------------|-------------|
| Compuesto | Experimental (calculado) | | |
| Fórmula mínima | %C | %H | %N |
| $[VO(L1) - \mu O - VO(L1)]1.5H_2O$ | 59.68 (59.64) | 3.99 (3.89) | 7.16 (7.65) |
| $[VO(L2) - \mu O - VO(L2)]3H_2O$ | 53.96 (53.58) | 4.20 (3.82) | 6.67 (6.25) |
| $[VO(L3) - \mu O - VO(L3)]$ | 59.93 (58.80) | 4.29 (4.04) | 6.71 (6.23) |
| $[VO(L4) - \mu O - VO(L4)]$ | 57.10 (57.00) | 3.65 (3.35) | 6.62 (6.65) |
| $[VO(L5) - \mu O - VO(L5)]H_2O$ | 57.48 (57.65) | 4.05 (4.18) | 6.43 (6.11) |
| $[VO(L1)]H_2O$ | 59.34 (57.56) | 3.87 (4.35) | 7.21 (6.71) |
| $[VO(L2)]2H_2O$ | 53.67 (53.46) | 3.95 (4.04) | 6.54 (6.23) |
| $VO(L3)$ | 60.36 (59.87) | 4.14 (4.11) | 6.84 (6.35) |
| $VO(L4)$ | 57.19 (55.70) | 3.42 (3.74) | 7.04 (6.50) |
| $VO(L5)$ | 58.12 (57.52) | 4.38 (4.38) | 6.79 (6.10) |
| $VO(L1)$ | 62.97 (63.00) | 3.61 (3.70) | 7.60 (7.35) |
| $VO(L3)$ | 60.46 (59.87) | 3.74 (4.11) | 6.78 (6.35) |

Para el caso del compuesto denominado VO1, se observan cuatro picos con elevada intensidad en su correspondiente espectro de masas, el pico con mayor intensidad posee un valor de m/z 382.05 y podemos establecer que dicha masa se debe al compuesto mononuclear $[VO(L1)]$ protonado $(M + H)^{1+}$ donde M corresponde a la especie mononuclear. El siguiente pico de mayor intensidad posee un valor de m/z 763.09 que corresponde a $(2M + 1)^{1+}$. El tercer pico con mayor intensidad, seguidos de los dos picos anteriores posee un valor de m/z igual a 1166.12. El cuarto pico más intenso posee un valor de m/z 785.08, que podemos establecer como la masa del compuesto dinuclear $(M_d + 7)^{1+}$, la masa de siete que se suma al compuesto dinuclear obtenido, se debe a la masa del ión litio (Li^+) que proviene de la preparación de la matriz del compuesto para ingresarlo al espectrómetro de

masas.

Para el caso del compuesto VO2 se observan de igual forma cuatro picos muy intensos, el que posee la mayor intensidad tienen un valor de m/z 414.04, que podemos asociarla a la masa del compuesto mononuclear $[VO(L2)]$ protonado $(M + H)^{1+}$. El siguiente pico de mayor intensidad posee un valor de m/z 827.07 que corresponde a $(2M + 1)^{1+}$. El tercer pico con mayor intensidad posee un valor de m/z 1257.13 y el cuarto un valor de m/z 844.10 que podemos establecer se debe a la masa del compuesto dinuclear más dos $(M_d + 2)^{1+}$.

Para el compuesto denominado VO3 se obtuvo un espectro similar a los espectros de los compuestos VO1 y VO2, en el cual se pueden observar cuatro picos con gran intensidad, la asignación de cada uno de ellos se detalla en la tabla 6.3.1.

Para el compuesto denominado VO4 se obtuvo un espectro que difiere de los obtenidos para los compuestos mencionados arriba. Es decir, se pueden observar cuatro picos intensos; sin embargo, el pico con mayor intensidad, cuyo valor de m/z es 431.07, podemos asignarlo a un fragmento que proviene de la ruptura del compuesto dinuclear, es decir, $L-(V=O)-OH$. El segundo pico con mayor intensidad posee un valor m/z de 827.08 que se asigna a $(2M + 1)^{1+}$. El tercer pico de mayor intensidad posee un valor m/z de 414.04 y lo hemos asignado al compuesto mononuclear $[VO(L4)]$. Finalmente, el cuarto pico posee una m/z de 849.06, que asignamos al compuesto dinuclear $(M_d + 7)^{1+}$. Es importante mencionar que en este espectro no se observan picos intensos con valores de masa/carga mayores que 1000, como en los espectros de VO1, VO2, VO3.

Tabla 6.3: Picos en los espectros de masas, obtenidos mediante MALDI-TOF

| Picos de mayor intensidad en los espectros de masas, m/z | | | | |
|--|--------|--------|--------|---------|
| VO1 | 382.05 | 763.09 | 785.08 | 1166.12 |
| VO2 | 414.04 | 827.07 | 844.10 | 1257.13 |
| VO3 | 442.07 | 883.14 | 905.12 | 1346.18 |
| VO4 | 414.01 | 827.08 | 849.08 | - |
| VO5 | 442.07 | 464.05 | 905.12 | - |
| VO3a | 442.07 | 883.14 | 905.12 | 1346.19 |
| VO1a | 382.05 | 583.56 | 763.10 | 785.08 |

Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo nos indican por un lado si los ligantes, bases de Schiff, se coordinaron al centro metálico (vanadio); y por el otro, en caso de que se hayan coordinado, se puede determinar el átomo donador con el cual se formó el enlace de coordinación. Lo anterior se puede conocer a partir de la comparación entre los espectros de infrarrojo de los ligantes y los espectros de infrarrojo de los compuestos de coordinación. Se espera que exista un desplazamiento de las principales bandas presentes en los ligantes muy comúnmente a menor energía.

Es a partir de la ecuación: $E = h\nu$, que podemos determinar si las vibraciones de los enlaces existentes en el compuesto de coordinación poseen mayor o menor energía que aquellas presentes en el ligante solo.

Las bandas principales en las cuales nos enfocaremos y que se observan en cada uno de los espectros de infrarrojo obtenidos para cada uno de los compuestos de coordinación, son tres:

1) En todos los casos se observa una banda de absorción debida al doble enlace entre el átomo de vanadio y el oxígeno ($\nu \text{ V=O}$).

Se ha reportado para aquellos compuestos de coordinación de vanadio que contienen la unidad VO^{3+} , presentan en sus espectros de infrarrojo una banda de absorción

dentro del intervalo de $\nu_{V=O}$ 970-1000 cm^{-1} [Sangeetha and Pal, 2000].

En la Figura 6.28, se puede observar el espectro de infrarrojo tanto del ligante 1 como del compuesto de coordinación 1; donde son señaladas dos bandas. La banda que aparece en $\nu = 3425cm^{-1}$ se debe a la presencia de moléculas de agua de cristalización en el compuesto de coordinación, mientras que la banda que aparece en $\nu = 985cm^{-1}$ es un ejemplo de la banda de absorción debido a la presencia del doble enlace del metal vanadio con el átomo oxígeno $\nu_{V=O}$. Claramente se observa que dicha banda además de que es intensa, sólo aparece en el espectro obtenido para el compuesto de coordinación. Para el resto de los compuestos, las bandas de estiramiento obtenidas para el doble enlace vanadio-oxígeno son similares; mismas que son descritas en la Tabla 6.4.

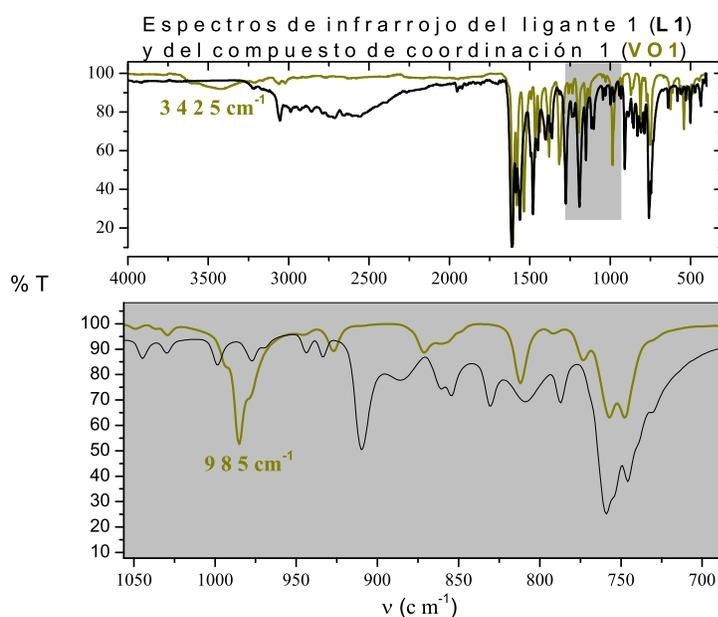


Figura 6.28: Banda de estiramiento del grupo vanadilo (V=O)

2) En todos los casos se observa una banda de absorción debida al doble enlace entre el nitrógeno y carbono, por la presencia del grupo funcional imina en los

ligantes tetradentados, bases de Schiff ($\nu_{C=N}$).

Se ha informado que las bandas de absorción para dichos grupos funcionales son finas y se pueden encontrar en el intervalo de $\nu_{C=N}$ 1616-1630 cm^{-1} [Rayati et al., 2008b].

Dichas bandas en los espectros de los compuestos de coordinación deben presentar un desplazamiento, en comparación con aquellas bandas asignadas al mismo grupo funcional presentes en el espectro del ligante.

En la Figura 6.29 se observan los mismos espectros de infrarrojo que los de la figura del inciso 1); sin embargo, el acercamiento se hace en el intervalo de $\nu = 1700 - 1450cm^{-1}$; donde se están señalando dos bandas, ambas se deben al estiramiento del doble enlace entre el átomo de carbono y nitrógeno presente en el grupo imina ($\nu_{C=N}$), mismo que conforma al ligante. En el espectro del ligante dicha banda aparece en $\nu = 1611cm^{-1}$ mientras que en el espectro del compuesto de coordinación, dicha banda se encuentra desplazada a una frecuencia menor, $\nu = 1605cm^{-1}$, es decir, a menor energía. En los espectros de infrarrojo obtenidos para los demás compuestos de coordinación, se observan bandas similares que la banda para el presente compuesto (VO1), es decir, las bandas de estiramiento debido al grupo imino se ven desplazadas hacia frecuencias menores en referencia a las frecuencias obtenidas en los espectros de los ligantes. Los valores para los demás compuestos sintetizados, se observan en la Tabla 6.4.

3) Para el caso de los compuestos de coordinación diméricos, en donde los dos átomos de vanadio se encuentran enlazados por un grupo puente -oxo- presentan una banda ancha de absorción alrededor de ν_{V-O-V} 760 cm^{-1} [Cordelle et al., 2010]. En la Figura 6.30 se observan los espectros infrarrojo del ligante 2 y del compuesto de coordinación 2. La banda importante por resaltar es la que aparece en $\nu = 747cm^{-1}$, que como puede observarse, es una banda de absorción debida únicamente al compuesto de coordinación. Dicha banda de absorción se asigna al enlace ν_{V-O-V} .

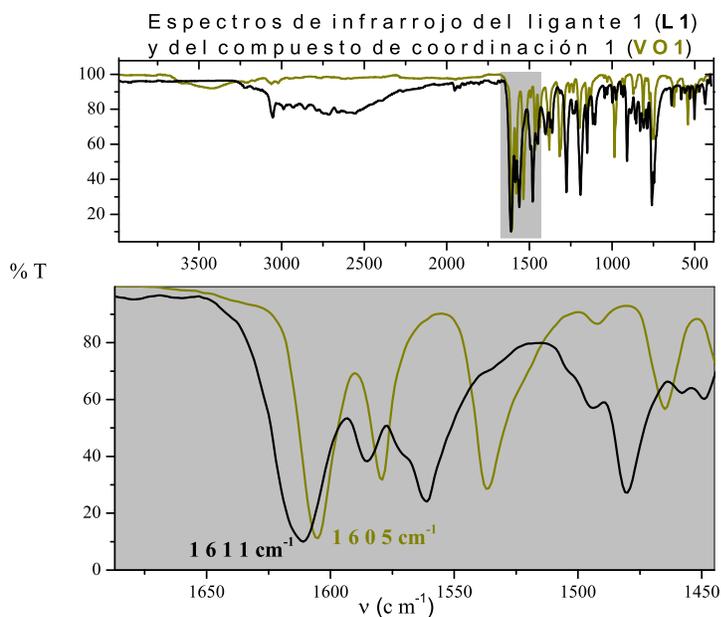


Figura 6.29: Banda de estiramiento del grupo imino (C=N)

En el caso de los compuestos VO2 y VO4, se observan bandas de absorción específicas atribuibles al grupo funcional hidroxilo que se encuentran en las posiciones 4 y 3 respectivamente, mientras que para los compuestos VO3 y VO5 deberán observarse bandas específicas de absorción atribuibles al grupo funcional metóxido en las posiciones 4 y 3 respectivamente.

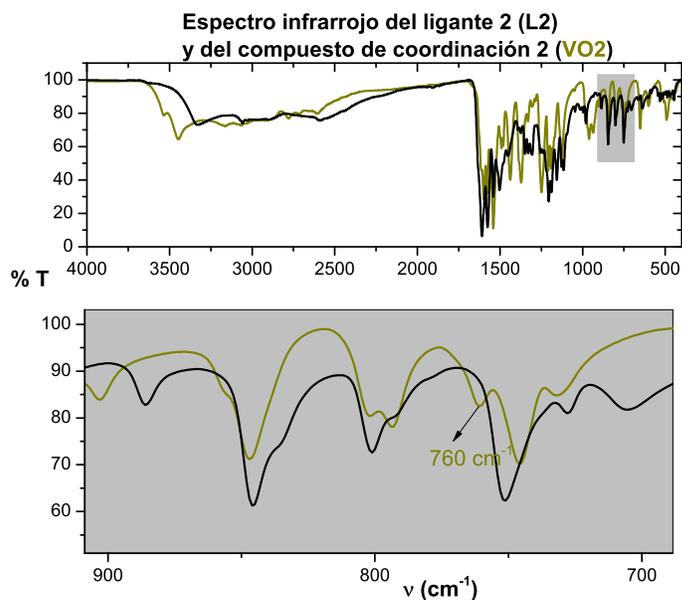


Figura 6.30: Banda de estiramiento del puente oxo ($\mu - O$)

Espectroscopía electrónica de absorción y susceptibilidad magnética

La espectroscopía electrónica de absorción es una técnica que nos permite conocer tanto la geometría del compuesto, como el estado de oxidación del átomo metálico; mediante el análisis de las bandas presentes en el espectro de absorción.

El átomo metálico de vanadio de los compuestos sintetizados en este trabajo presentan sólo dos estados de oxidación: vanadio(IV) y vanadio(V).

El vanadio(V) es una especie diamagnética que no posee electrones en su capa de valencia d . En este caso, se espera que no aparezcan bandas de absorción en la región visible.

Cuando el vanadio está en estado de oxidación (IV), posee únicamente un electrón desapareado; es una especie paramagnética. En este caso, sí aparecen bandas de absorción en el intervalo del visible.

Se obtuvieron los espectros de absorción electrónica para cada uno de los compuestos. Las concentraciones empleadas están comprendidas dentro del intervalo

Tabla 6.4: Bandas de absorción principales, presentes en los espectros de infrarrojo

| Compuesto | Bandas de absorción principales (cm^{-1}) | | | | |
|-------------|---|-----------|-------------|----------|------------------------|
| | ν C=N | ν V=O | ν V-O-V | ν OH | ν OCH ₃ |
| VO1 | 1604 | 985 | 748 | - | - |
| VO2 | 1597 | 983 | 760 | 3447 | - |
| VO3 | 1599 | 979 | 746 | - | 1201 |
| VO4 | 1599 | 972 | 746 | 3457 | - |
| VO5 | 1601 | 978 | 747 | - | 1204 |
| VO1a | 1603 | 984 | - | - | - |
| VO2a | 1595 | 982 | - | 3437 | - |
| VO3a | 1598 | 980 | - | - | 1203 |
| VO4a | 1599 | 958 | - | 3402 | - |
| VO5a | 1603 | 977 | - | - | 1204 |
| VO1n | 1601 | 981 | - | - | - |
| VO3n | 1597 | 979 | - | - | 1201 |

10^{-2} M - 10^{-5} M. Para cada una de ellas, se obtuvo el espectro correspondiente. Se observó en los espectros obtenidos para los compuestos VO1-VO5 que, cuando se emplean disoluciones diluidas, no parece ninguna banda de absorción en el intervalo del visible; mientras que a concentraciones 1×10^{-3} M se pueden observar para cada uno de los compuestos una banda de absorción (véase Figura 6.31).

En los espectros correspondientes a los compuestos de coordinación uno, dos y tres, se observa claramente un hombro cuya absorbancia, para cada uno de los casos es: 0.170, 0.148 y 0.142; respectivamente.

Para el caso de los compuestos cuatro y cinco el hombro no se puede observar con la claridad de los compuestos arriba mencionados; dado que la absorbancia en el visible es menor que en los casos anteriores.

Conociendo los valores de absorbancia y de longitud de onda de los hombros, po-

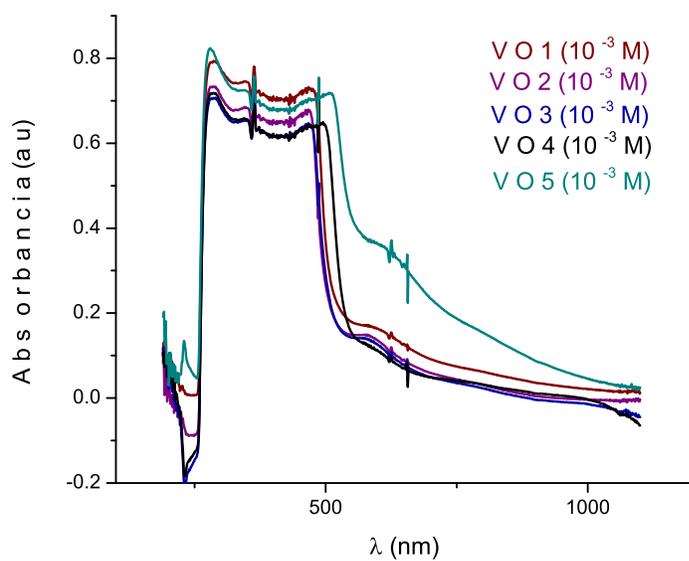


Figura 6.31: Espectro UV-visible de los compuestos de coordinación en DMSO, 10^{-3} M

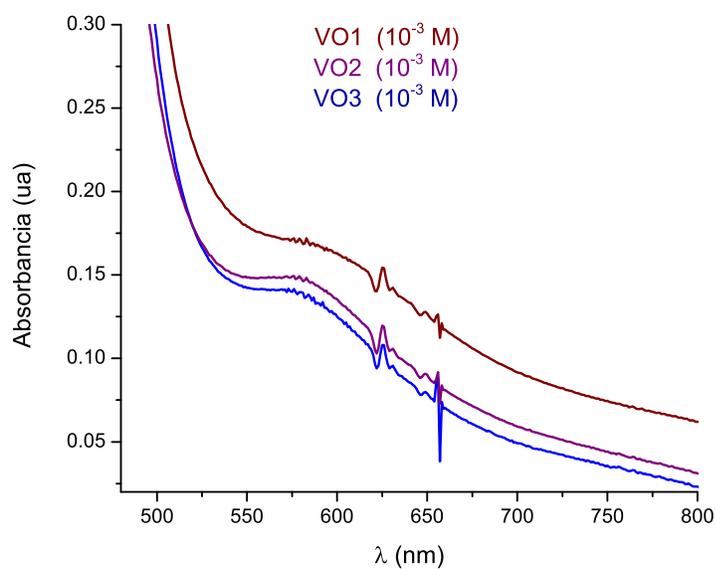


Figura 6.32: Espectro UV-visible de los compuestos VO1, VO2 y VO3 en DMSO, 10^{-3} M

demos calcular el coeficiente de extinción molar. Para los compuestos uno, dos y tres se obtuvo: 170, 148, 142 $M^{-1}cm^{-1}$.

Se observa en cada uno de los espectros, un hombro en el intervalo del visible, lo que nos sugiere que el estado de oxidación del vanadio en las disoluciones de los compuestos de coordinación sintetizados es V(IV).

Las mediciones de susceptibilidad magnética nos indican si los compuestos sometidos a dicha medición son especies paramagnéticas o diamagnéticas.

Cuando las especies son paramagnéticas, los valores obtenidos en la balanza son positivos. A partir de dicha medición, es posible calcular también el momento magnético efectivo y, a partir de éste, conocer el número de electrones desapareados.

Cuando las especies son diamagnéticas, los valores obtenidos en la balanza son negativos.

Al medir la susceptibilidad magnética de los compuestos VO1, VO2, VO3 y VO4 pertenecientes a la primera serie de compuestos se obtuvieron valores negativos, lo que nos condujo a plantear en un inicio, que los compuestos obtenidos eran diamagnéticos, es decir, el estado de oxidación del vanadio era V(V). Sin embargo, transcurridos doce meses a partir de que se midió por primera vez la susceptibilidad, se volvió a medir la susceptibilidad magnética de los compuestos y en esta ocasión se obtuvieron valores positivos, mismos que se encuentran comprendidos en el intervalo 1.56-1.77 MB.

Observaciones semejantes a ésta se han mencionado en la literatura [Maurya et al., 2006] y [Rayati et al., 2008b], en que se discute la interconversión de V(V) a V(IV) en diversas condiciones.

Los valores de susceptibilidad magnética de los compuestos VO1a, VO2a, VO3a, VO4a y VO5a fueron desde un inicio positivos.

Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

Los espectros de EPR obtenidos experimentalmente son anisotrópicos, es decir, muestran no sólo las ocho señales que se observan en los espectros isotrópicos, sino muestran más de dieciséis bandas, lo que nos permite establecer que el compuesto es una especie cuyo comportamiento magnético es ortorrómbico.

Al ser una especie anisotrópica ortorrómbica se obtendrán tres valores de g y tres valores de A .

A partir de los valores de frecuencia y de campo magnético empleados para la obtención de cada espectro se determinaron los factores g para cada uno de los compuestos. Abajo se ejemplifica la determinación de uno de los factores, en este caso g_z , para el primer compuesto. Cabe mencionar que el eje z es paralelo al campo magnético.

Tomaremos como referencia los valores obtenidos en el espectro mostrado en la Figura no. 6.33 para obtener el valor de g_z .

Lo primero que realizamos es despejar el factor g de la ecuación 8.8, de donde se obtiene que $g = \frac{h\nu}{\beta H}$.

El valor de campo magnético que se emplea para la determinación de dicho factor, se obtiene a partir de un promedio entre los valores obtenidos para las dos líneas más externas (primera y última), dado que dichos valores tienen unidades Gauss, empleamos el factor de conversión: $1\text{T} = 10^4\text{G}$, para sustituir el valor en unidades de Tesla (T).

El valor de frecuencia que se sustituyó para cada caso, se puede observar en la parte inferior de cada espectro. De forma tal, que los valores ocupados en este caso fueron:

$$H = (4054.4 + 2837.5) / 2 \text{ Gauss} = 3445.95 \text{ G}$$

$$H = 3445.95 \left(\frac{1\text{T}}{10^4\text{G}} \right) = 0.344595 \text{ T}$$

$$\nu = 9.436 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

Entonces:

$$g = \frac{6.626069 \times 10^{-34} \text{ Js} (9.436 \times 10^9 \text{ s}^{-1})}{9.27401 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1} (0.344595 \text{ T})}$$

$$g = 1.96$$

El valor de g para aquellos compuestos que contienen la unidad VO_2^{2+} se espera que sean valores menores al valor de g_{promedio} de un electrón libre, es decir: $g = 2.0023$.

Los valores para cada uno de los compuestos VO1-VO5 se pueden observar en la tabla 6.3.1. Los valores que se pueden observar en la tabla son menores al valor de g para el electrón libre, lo que implica que la especie es vanadio (IV).

A partir de estos resultados podemos decir que se lograron aislar los compuestos de coordinación dinucleares con el vanadio en estado de oxidación (V), pero que con el paso del tiempo se transformaron en compuestos de vanadio(IV), que son los más estables.

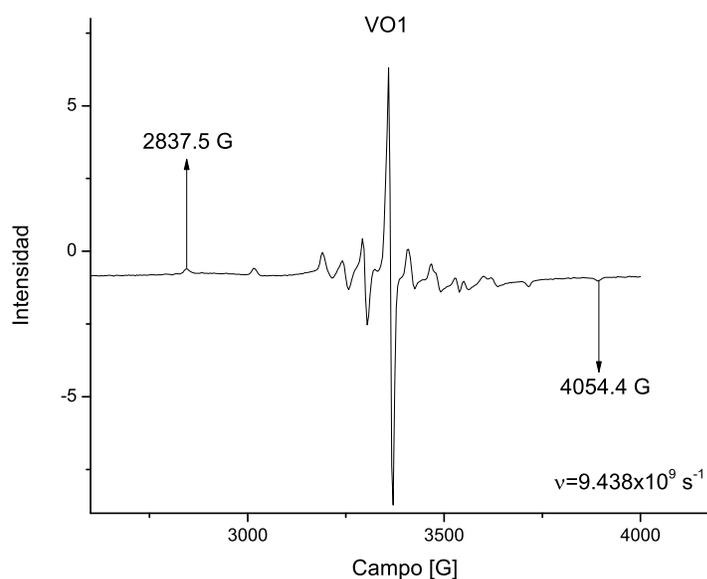


Figura 6.33: Espectro EPR del compuesto VO1

Para obtener todos los valores de las constantes de acoplamiento, se calcularon de

la misma forma que se muestra abajo:

Constante de acoplamiento a_z (G)

$$a(G) = 4054.4 - 2837.5/8$$

Como se puede observar, los valores de campo magnético de las dos señales más externas se restan y se dividen entre ocho.

Para convertirlas a unidades de MHz y cm^{-1} se emplearon las siguientes relaciones matemáticas:

$$A(MHz) = 1.39962(g)(a)$$

$$A(cm^{-1}) = 4.66863 \times 10^{-4}(g)(A), \text{ donde A debe de estar en MT (megatesla).}$$

Tabla 6.5: Factores g de los compuestos

| Compuesto | $Factor g_z$ | $Factor g_y$ | $Factor g_x$ | $Factor g_{promedio}$ |
|-----------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|
| VO(L1) | 1.96 | 1.98 | 1.97 | 1.97 |
| VO(L2) | 1.96 | 1.99 | 1.98 | 1.97 |
| VO(L3) | 1.96 | 1.99 | 1.98 | 1.97 |
| VO(L4) | 1.96 | 1.99 | 1.98 | 1.98 |
| VO(L5) | 1.96 | 1.99 | 1.97 | 1.97 |

Tabla 6.6: Constantes de acoplamiento A de los compuestos

| Compuesto | A_z | A_y | A_x |
|-----------|-------------------|-----------------|-----------------|
| - | G*/MHz/ cm^{-1} | | |
| VO(L1) | 173.8/476.1/158.8 | 61.4/170.3/56.8 | 53.1/146.2/48.8 |
| VO(L2) | 174.3/477.4/159.2 | 61.0/169.7/56.6 | 52.5/145.0/48.4 |
| VO(L3) | 175.0/478.9/159.7 | 61.5/171.0/57.0 | 52.7/145.7/48.6 |
| VO(L4) | 175.0/479.4/159.9 | 59.6/166.2/55.4 | 52.2/144.5/48.2 |
| VO(L5) | 175.2/480.0/160.1 | 61.7/171.7/57.3 | 53.2/147.0/49.0 |

*Cuando la constante de acoplamiento se reporta en unidades de Gauss, dicha

constante se denomina con la letra *a*.

Se obtuvo la simulación del espectro para el primer compuesto (véase Figura 6.34).

Los valores que se pueden observar en la tabla para dicho compuestos concuerdan satisfactoriamente con los valores obtenidos a partir del espectro simulado.

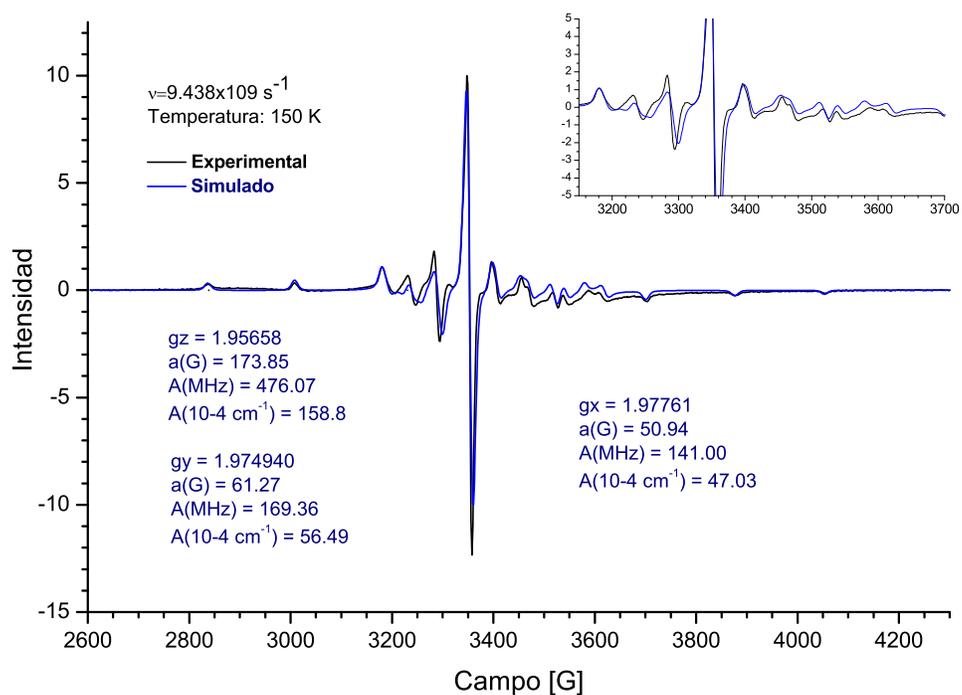


Figura 6.34: Espectro EPR simulado y experimental del compuesto VO(L1) a 150 K

Estuctura cristalina del compuesto VO1.

El compuesto VO1 cristalizó mediante evaporación lenta de acetonitrilo.

La fórmula mínima que se obtuvo a partir de la estructura cristalina es: $C_{22}H_{17}N_3O_3V$.

Se realizó análisis elemental del cristal. Los resultados obtenidos fueron, C: 62.38 %, N: 9.8 %, H: 3.94 %. El análisis elemental calculado para la fórmula mínima, descrita arriba es : C: 62.57 %, N: 9.95 %, H: 4.06 %. Ambos coinciden satisfactoriamente.

El sistema cristalino obtenido es monoclinico, cuyo grupo espacial es P 21/n. En anexos, se presenta una tabla donde se dan los datos relevantes en la obtención del cristal.

La celda unitaria posee cuatro moléculas. Cada molécula posee una geometría, pirámide de base cuadrada; donde la base de dicha pirámide se encuentra conformada por los cuatro átomos donadores; N(1), N(2) y O(2), O(3) (véase Figura 6.3.1) del ligante base de Schiff, L1.

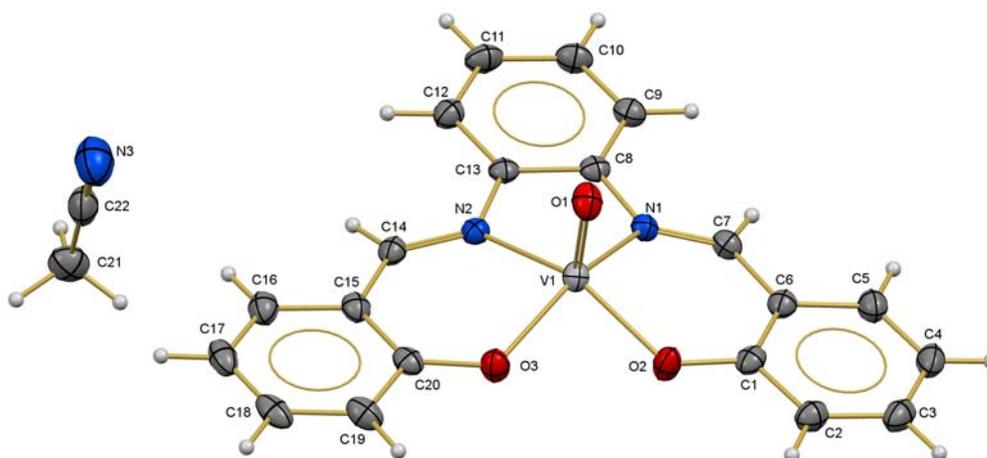


Figura 6.35: Estructura cristalina del compuesto VO1

En el ápice de la pirámide se encuentra el oxígeno del grupo $V=O$. La longitud obtenida para dicho enlace es 1.596 Å, que se encuentra en el intervalo 1.56-1.63

Å, reportado para otros compuestos de coordinación oxovanadio(IV) con dicha geometría.

Se han obtenido previamente dos estructuras cristalinas, semejantes a la reportada en este trabajo de investigación. Una de ellas, la primera, fue reportada en el año de 1999 ([Hanson et al., 1992]), mientras que la otra es más reciente, del 2012 ([Ogunlaja et al., 2012]).

La estructura cristalina de finales de los años noventa, posee la misma fórmula mínima; sin embargo, la molécula del ligante tetradentado, también base de Schiff, que se encuentra coordinado al vanadio es diferente. El ligante que emplearon lleva por nombre N-[2-(4-fenil-4-oxobut-2-en-2ilamino)fenil]piridina-2-carboxamida, que ha sido abreviado como (Hpycbac).

El trabajo realizado en el 2012, emplea el mismo ligante ocupado en el presente trabajo de investigación. Sin embargo, su compuesto cristaliza de forma diferente. La estructura cristalina que ellos obtuvieron está compuesta por una celda unitaria que contiene dos moléculas asimétricas, cristalográficamente independientes. Cada una de las moléculas, posee geometría pirámide de base cuadrada, donde el átomo de vanadio se encuentra por encima del plano, 0.59 Å. El plano está conformado, nuevamente por los átomos donadores del ligante, N_2O_2 . Los planos de las dos moléculas independientes bisectan entre sí en un ángulo de 43.35 grados.

En las dos estructuras reportadas previamente, se encontró que la longitud de enlace entre el átomo metálico vanadio con los átomos de nitrógeno son mayores que las del enlace vanadio-oxígeno.

Para el caso del cristal obtenido en este trabajo de investigación, se encontró la misma relación. Las longitudes de enlace entre los átomos donadores nitrógeno y oxígeno con el vanadio, son:

N(1)-V(1) 2.0698 Å

N(2)-V(1) 2.0672 Å

O(2)-V(1) 1.9239 Å

O(3)-V(1) 1.9343 Å

6.3.2. Compuestos de vanadio (V)

A partir de los resultados discutidos y de la bibliografía consultada ([Cordelle et al., 2010], [Sarkar and Pal, 2009], [Sangeetha and Pal, 2000]) la geometría que estamos proponiendo para los compuestos en los cuales el vanadio se encuentra en su estado de oxidación más alto, i.e., V(V) es la siguiente:

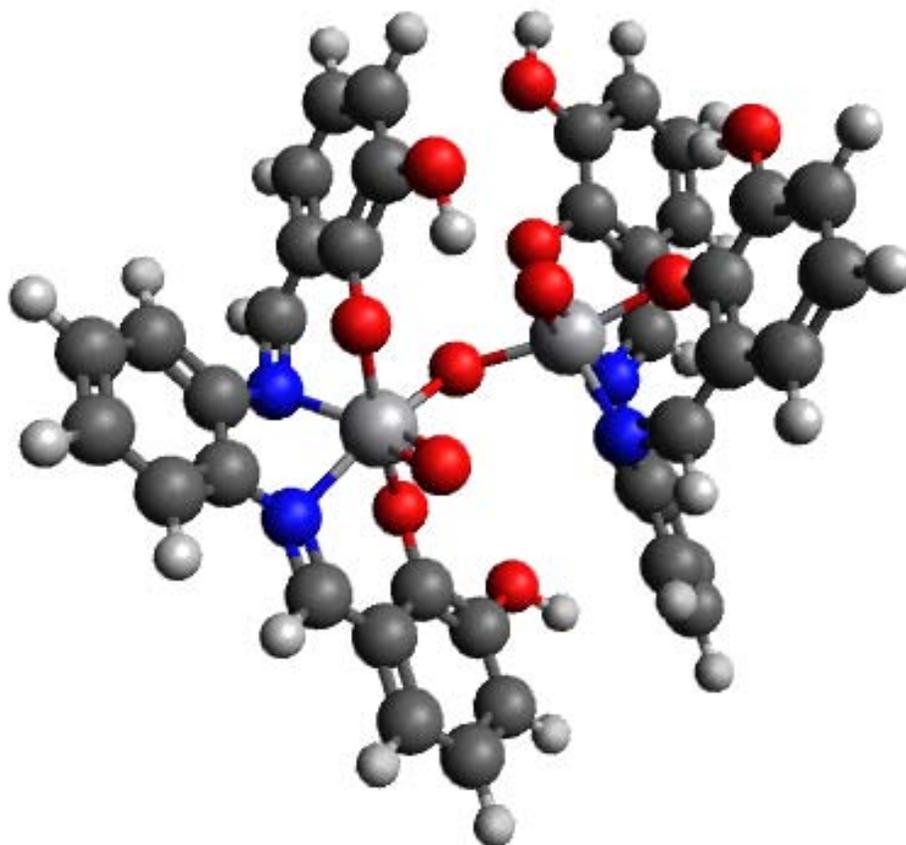


Figura 6.36: Estructura del compuesto VO4

PERSPECTIVAS Y CONCLUSIONES

7.1. Conclusiones

1. Las síntesis de compuestos de vanadio en condiciones atmosféricas se lleva a cabo un proceso REDOX, donde el V(IV) se oxida y, de acuerdo a lo informado en la literatura la especie que se reduce es el oxígeno disuelto en el medio de reacción.
2. Las especies que son termodinámicamente estables corresponde a compuestos mononucleares de V(IV). Estos compuestos se aislan en las reacciones realizadas bajo atmósfera inerte y cuando los compuestos de V(V) se dejan en disolución.
3. Los compuestos de V(IV) son magnéticamente anisotrópicos mostrando espectros de EPR rómicos. El espectro de EPR simulado y experimental son muy semejantes.
4. Los compuestos obtenidos son inertes frente a procesos de sustitución de ligantes, únicamente muestran reactividad ante procesos REDOX.
5. La estructura cristalina del compuesto VO(L1) está estabilizada por interacciones intermoleculares con moléculas de disolvente acetonitrilo a través de los átomos de oxígeno axial y ecuatoriales.

7.2. Perspectivas

1. Realizar los estudios de electrovoltamperometría para cada uno de los compuestos y demostrar que es posible la obtener en condiciones atmosféricas compuestos de V(IV) y V(V).

ANEXOS

8.1. Espectros de los ligantes

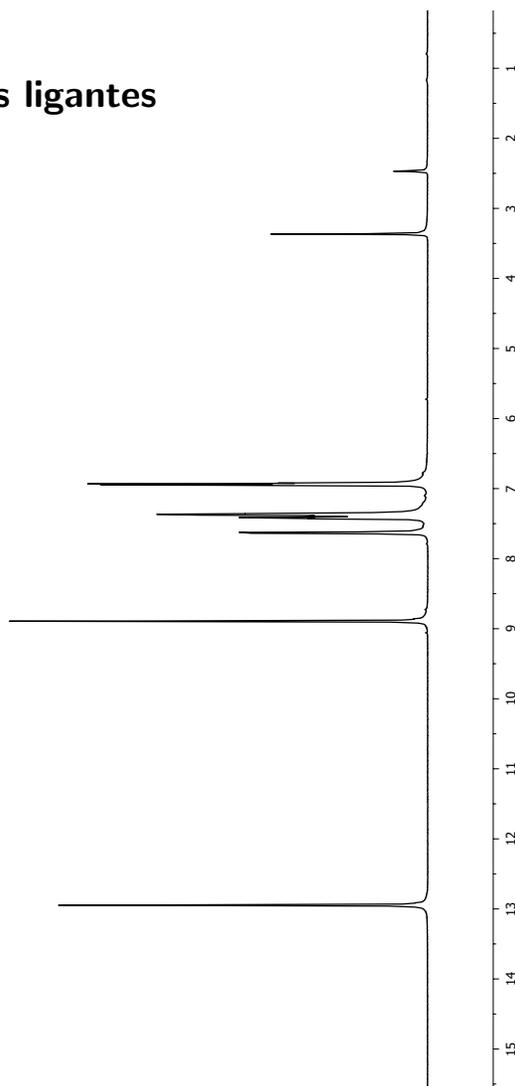


Figura 8.1: Espectro completo de RMN- ^1H del L1

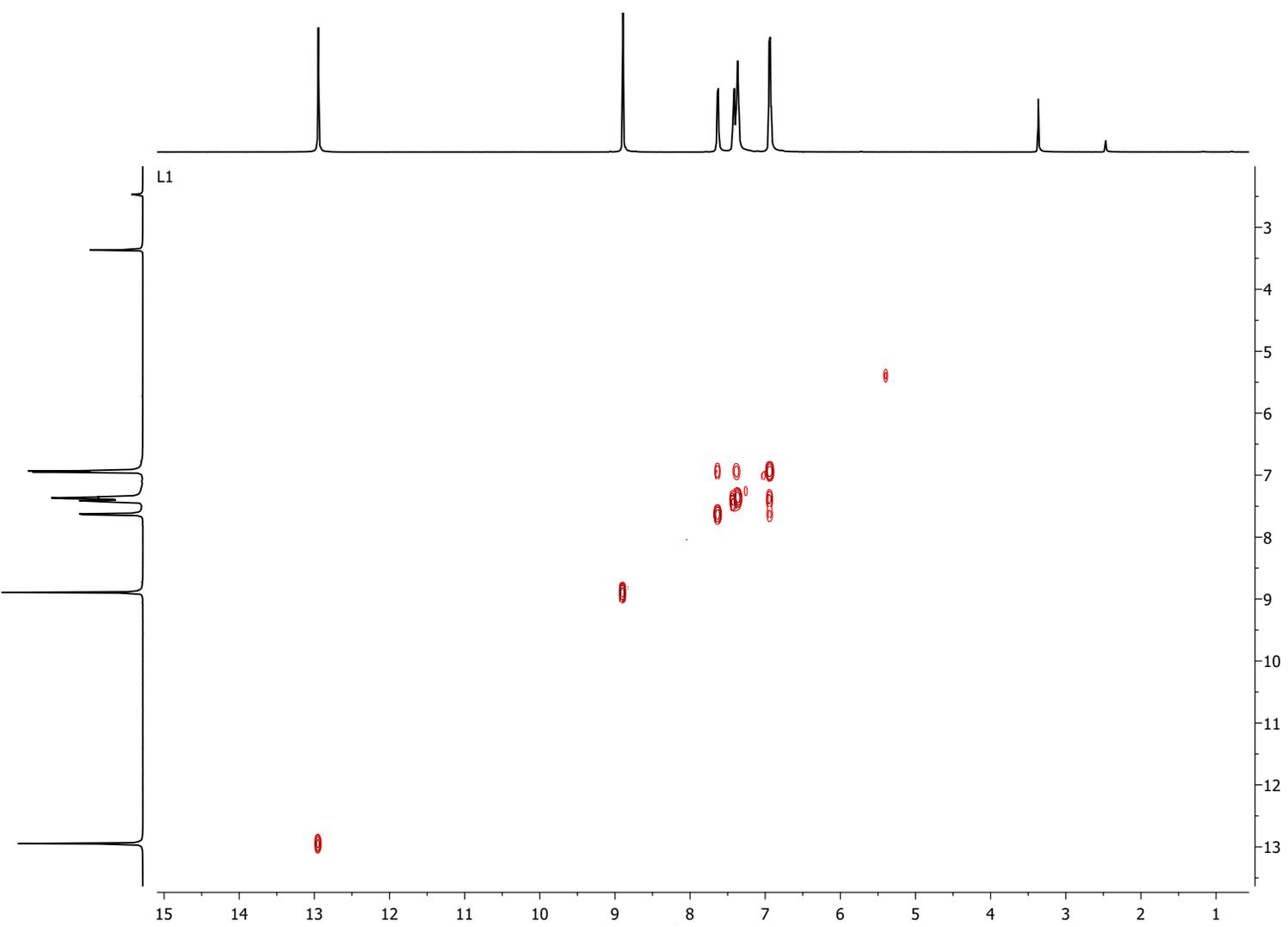


Figura 8.2: Espectro COSY completo del L1

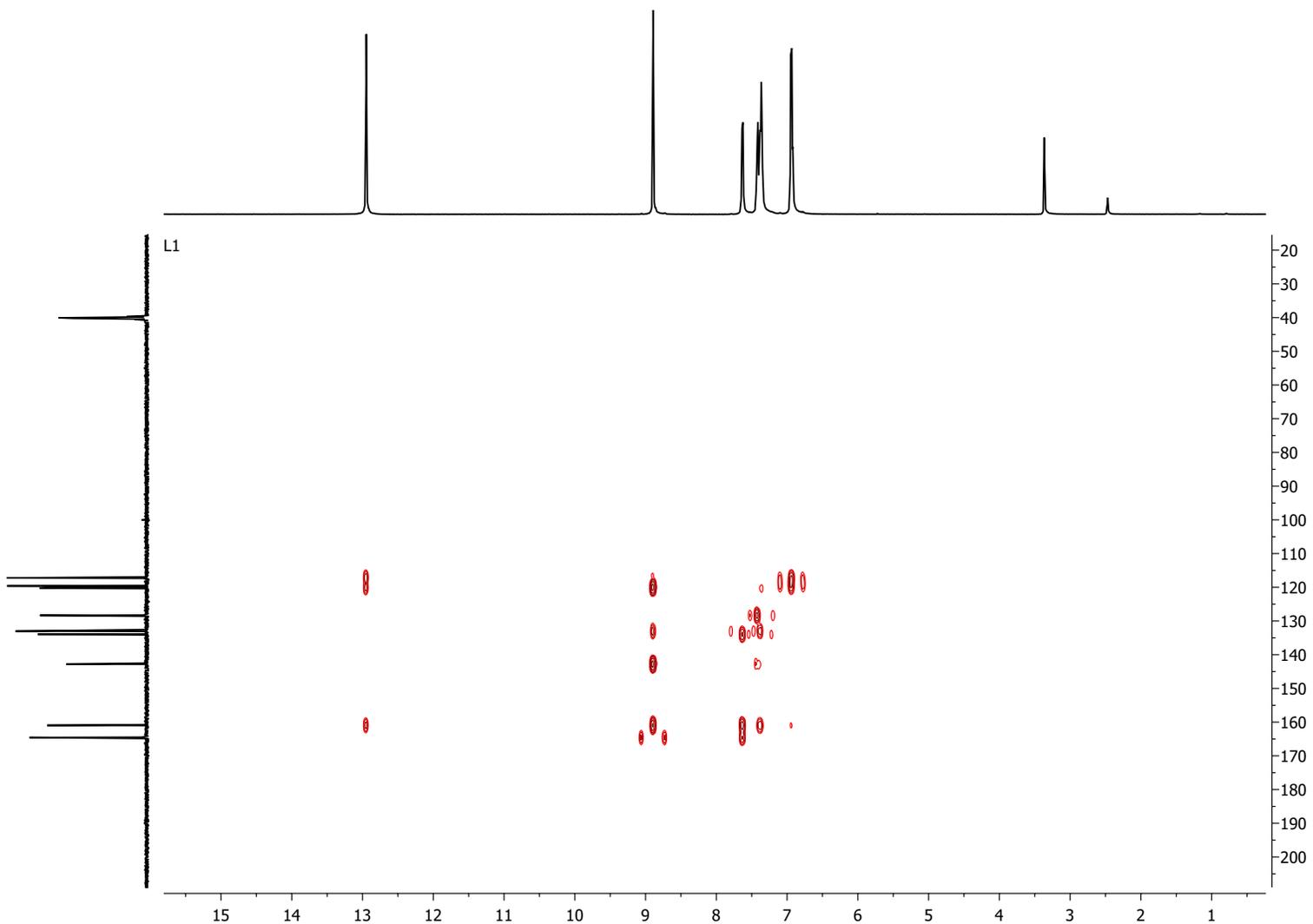


Figura 8.4: Espectro HMBC completo del L1

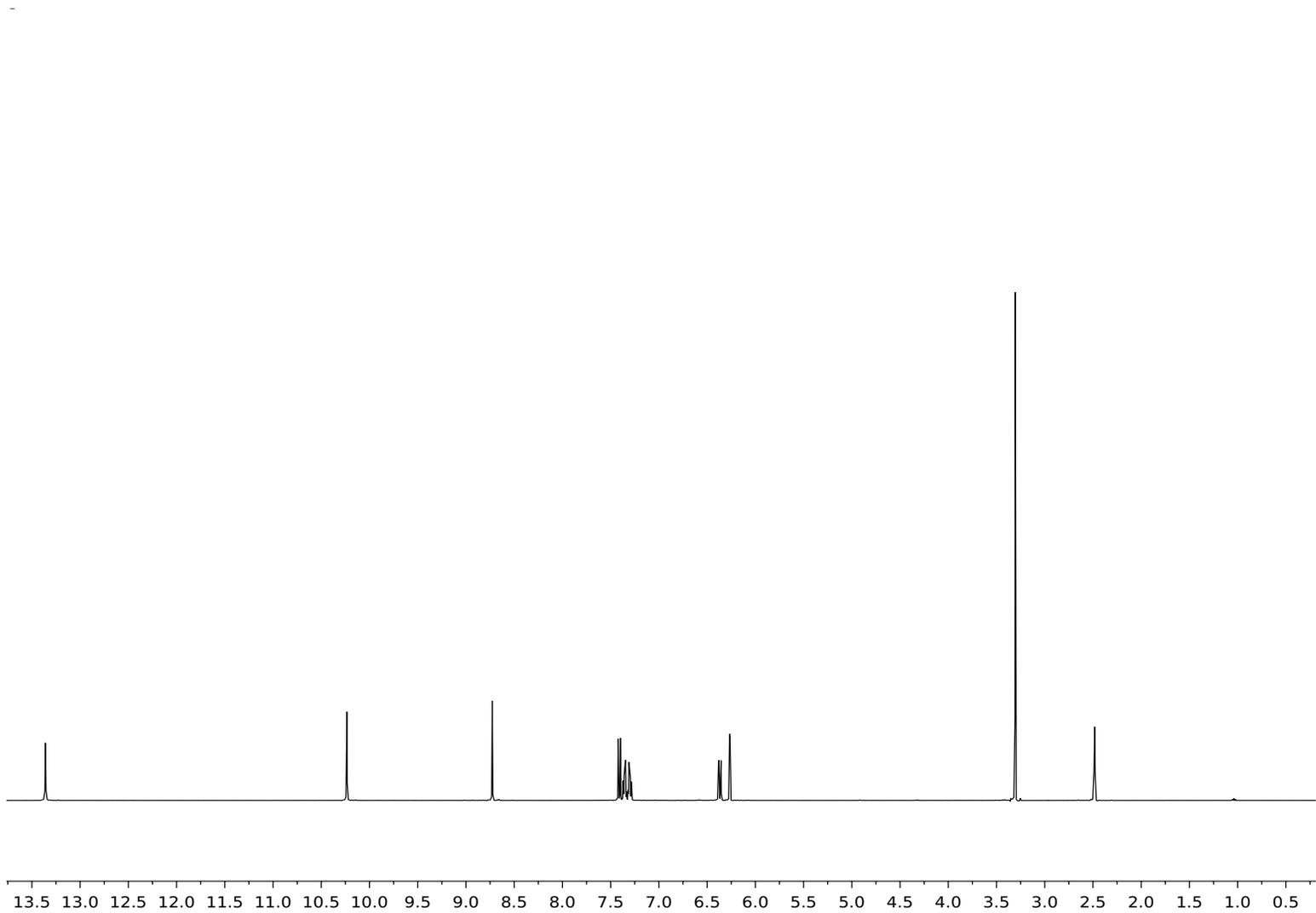
Figura 8.5: Espectro RMN- ^1H del L2

Figura 8.6: Espectro RMN- ^{13}C del L2

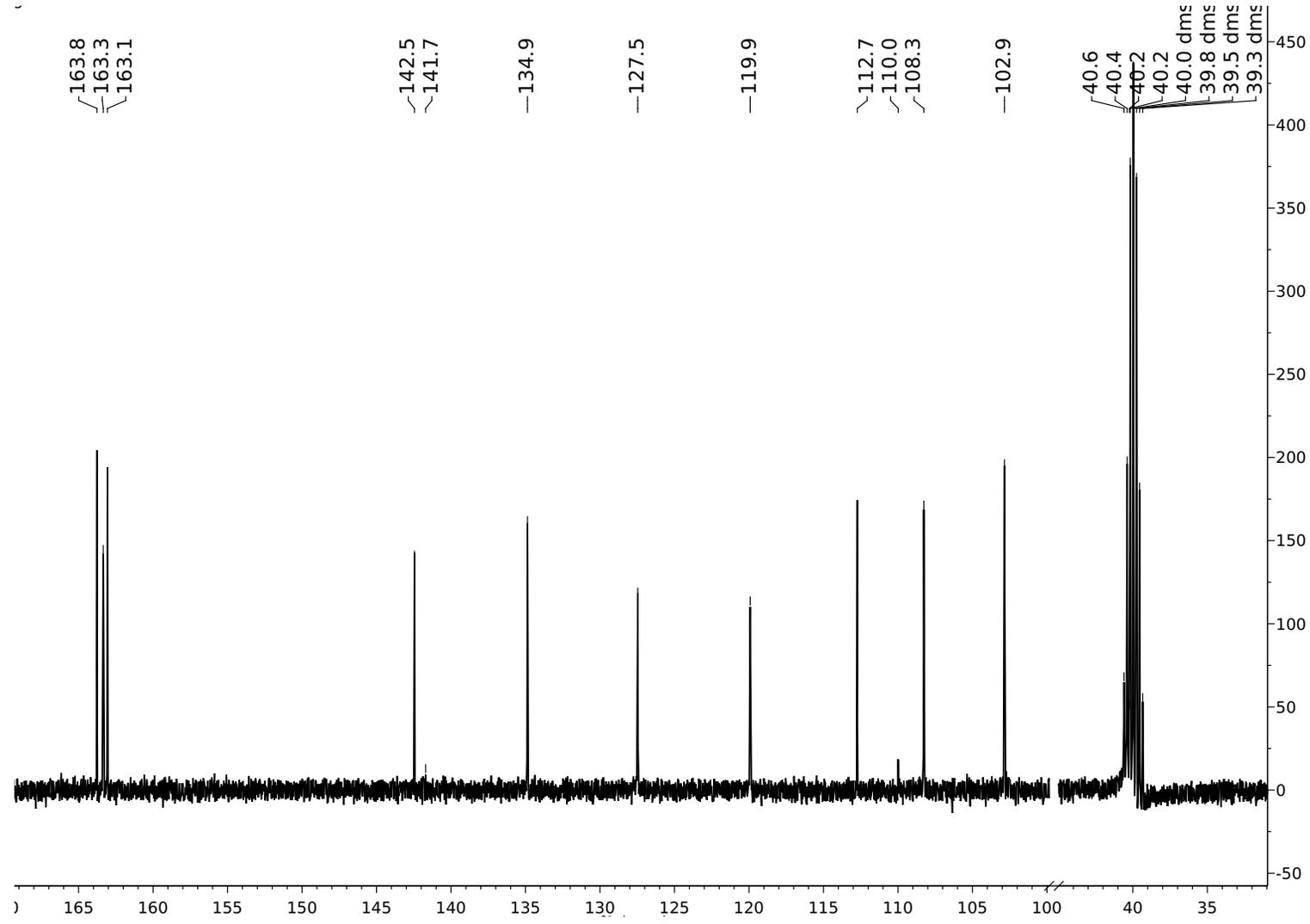


Figura 8.7: Espectro RMN-¹H del L3

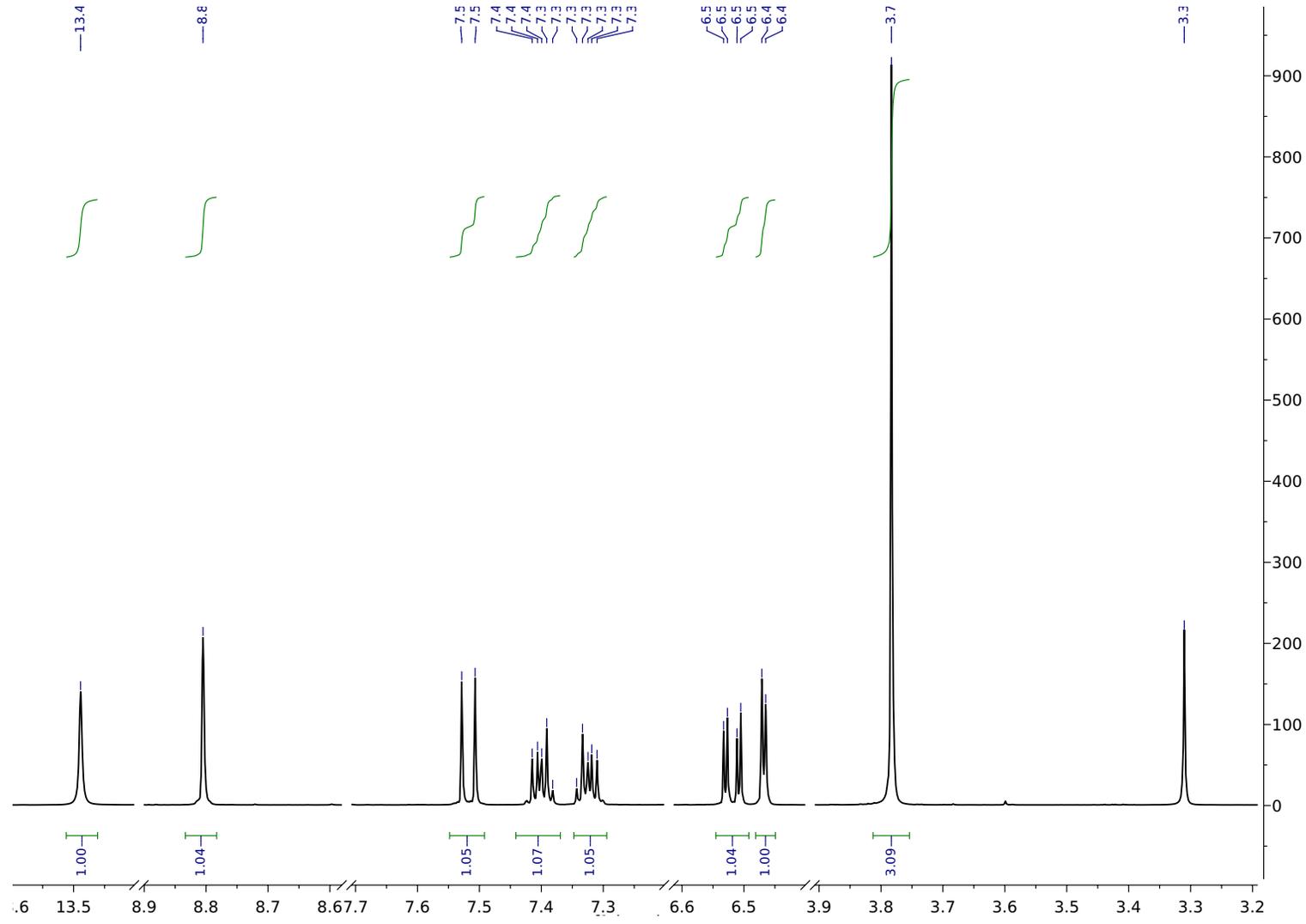


Figura 8.8: Espectro RMN- ^{13}C del L3

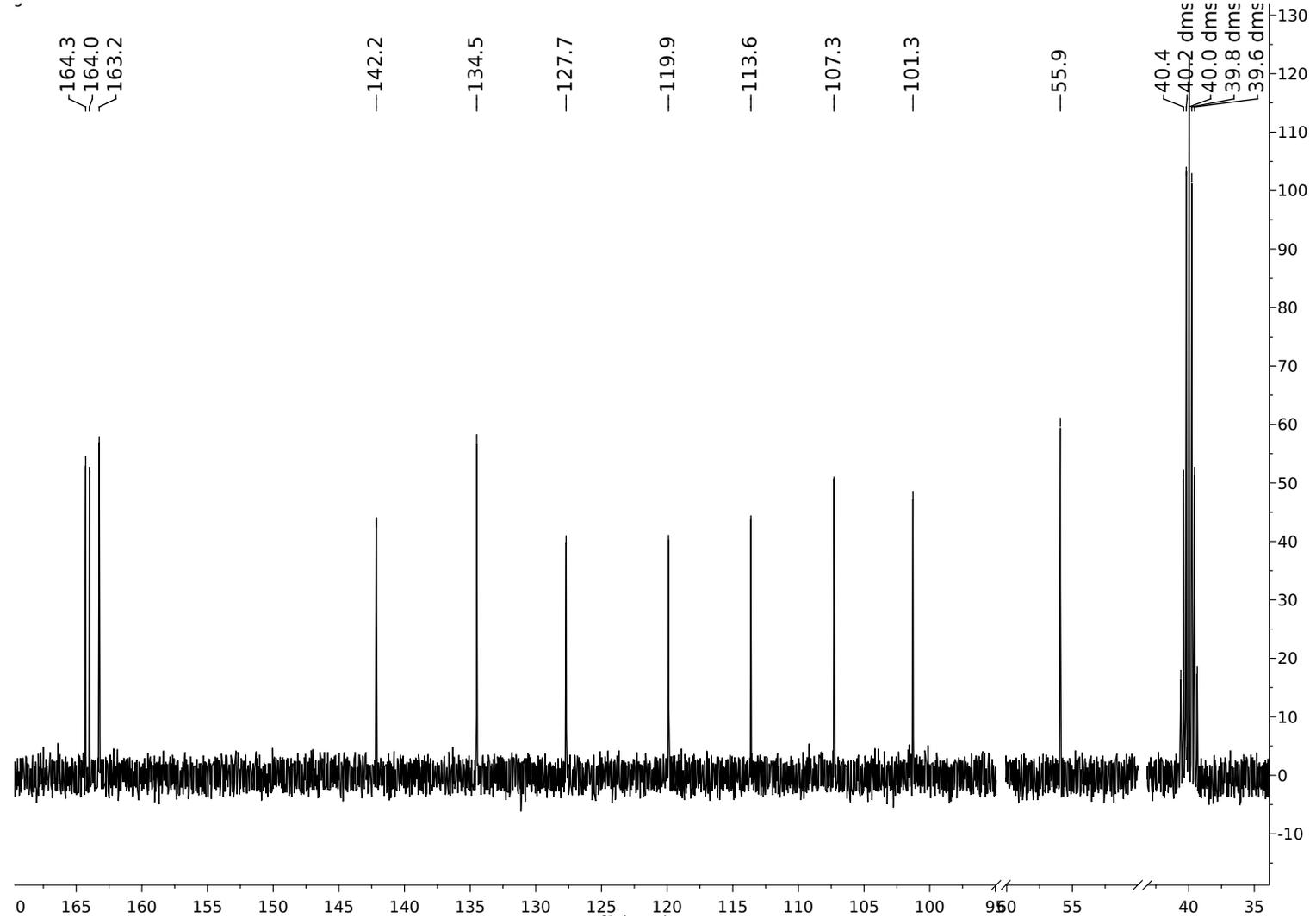
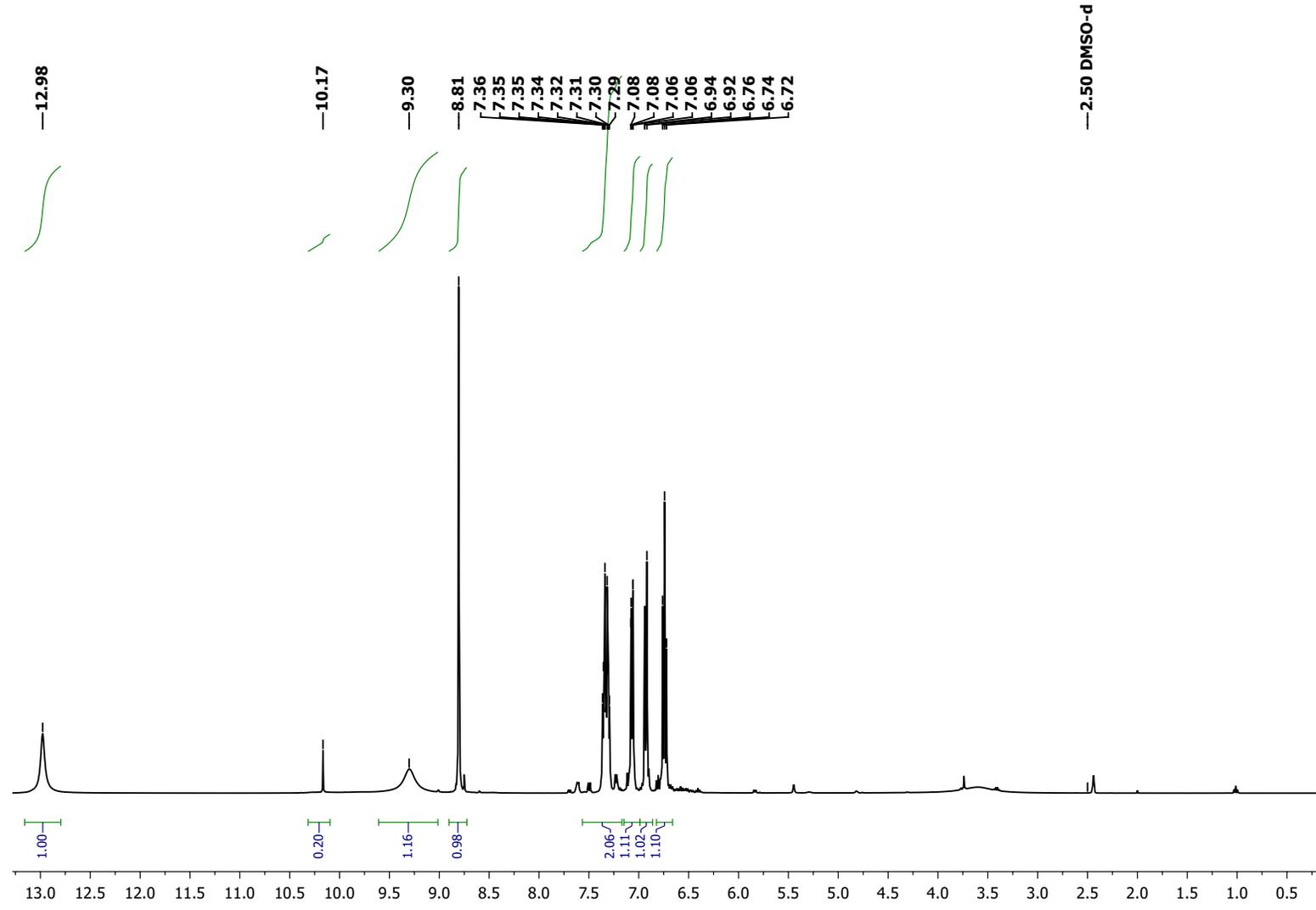


Figura 8.9: Espectro completo de RMN-¹H del L4



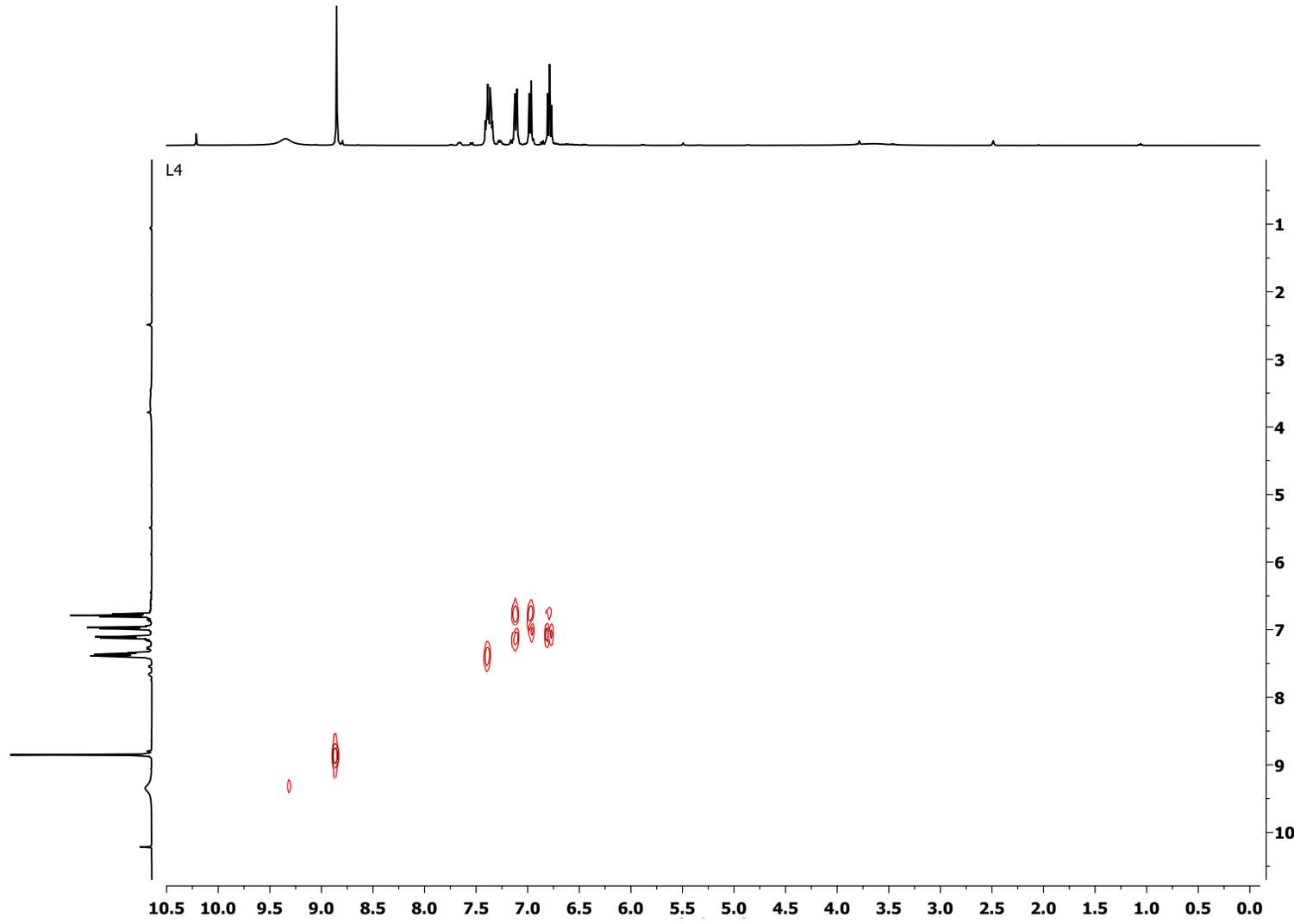


Figura 8.10: Espectro COSY completo del L4

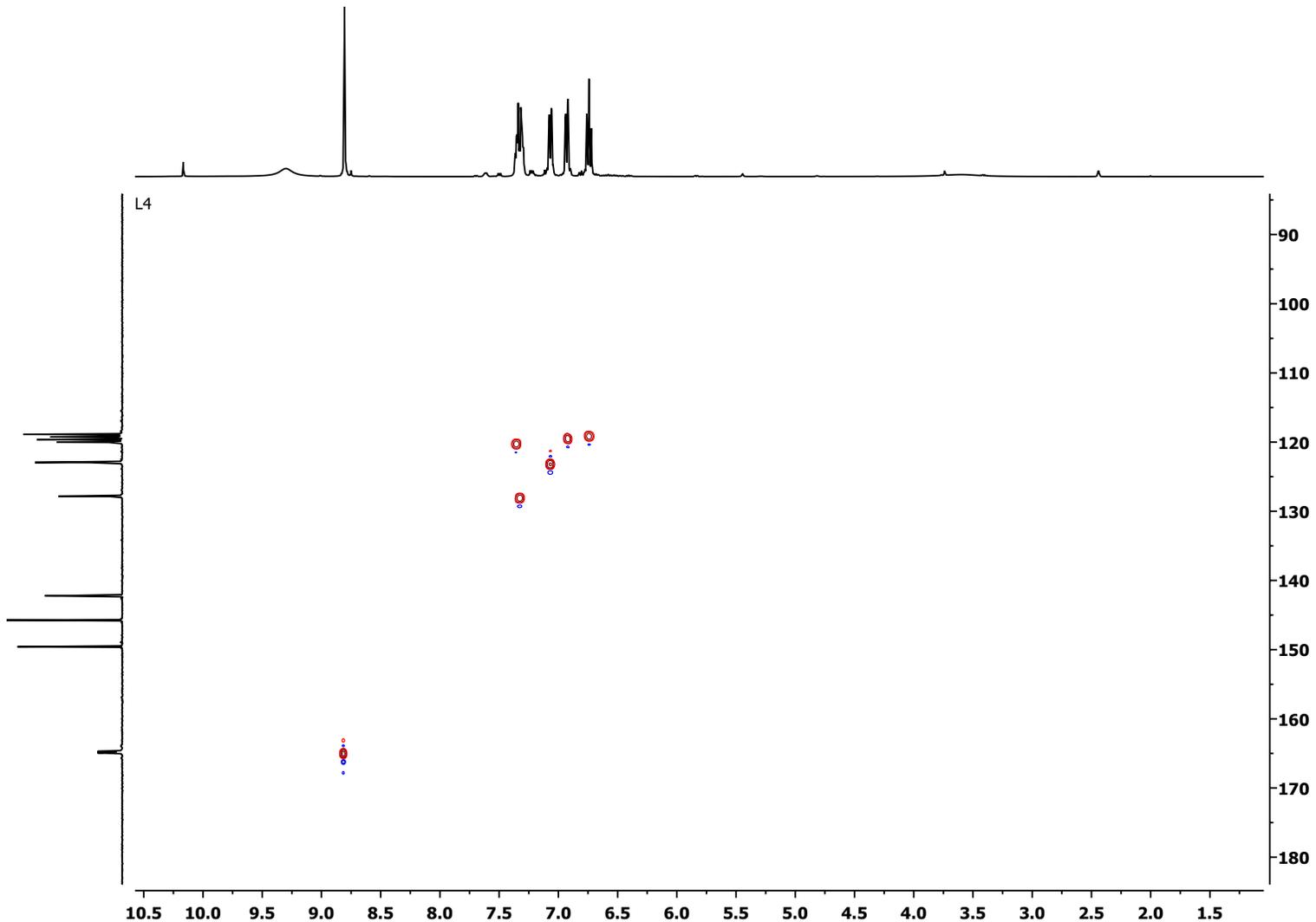
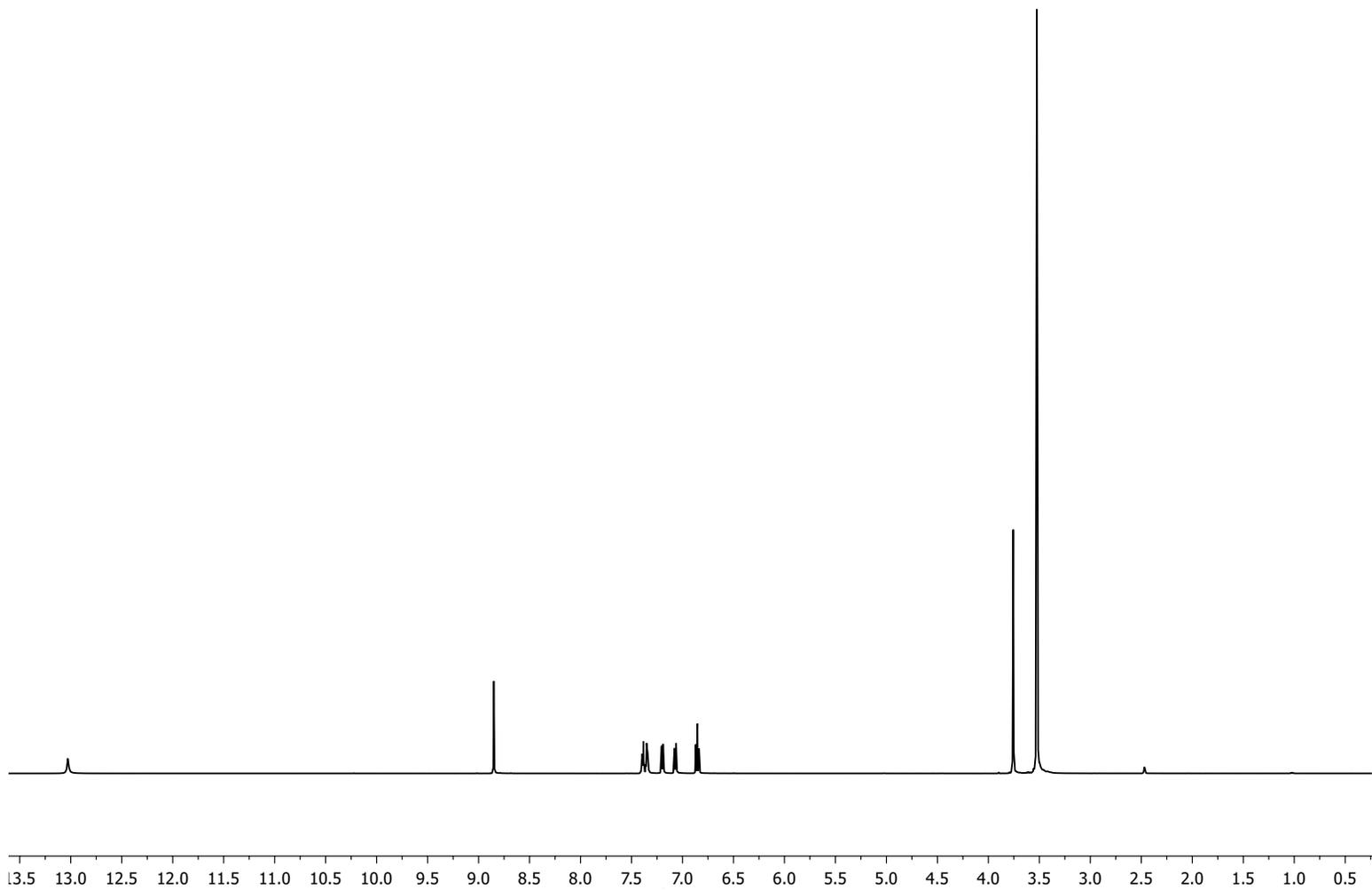


Figura 8.11: Espectro HSQC completo del L4

Figura 8.12: Espectro completo de $\text{RMN-}^1\text{H}$ del L5

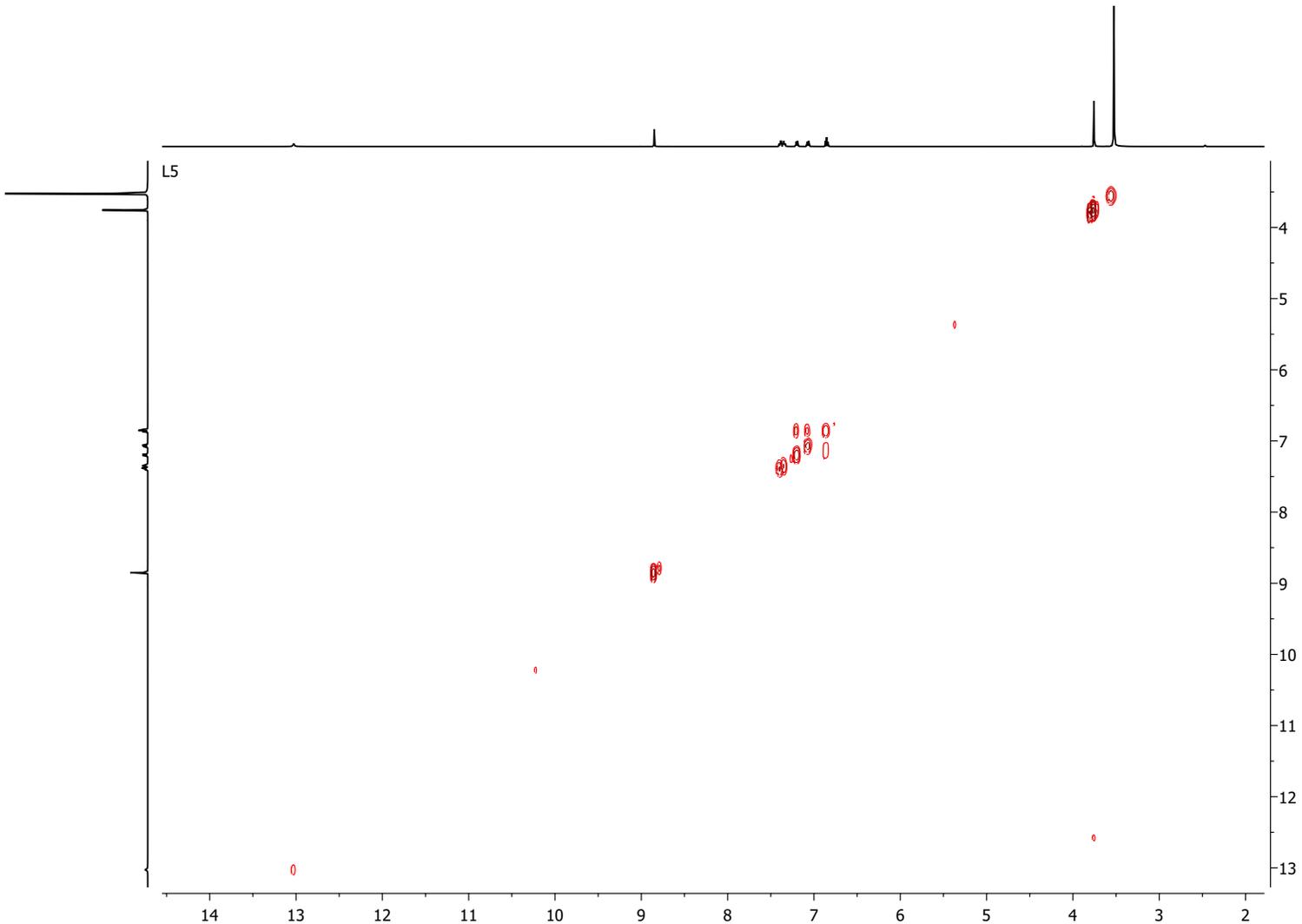


Figura 8.13: Espectro completo COSY del L5

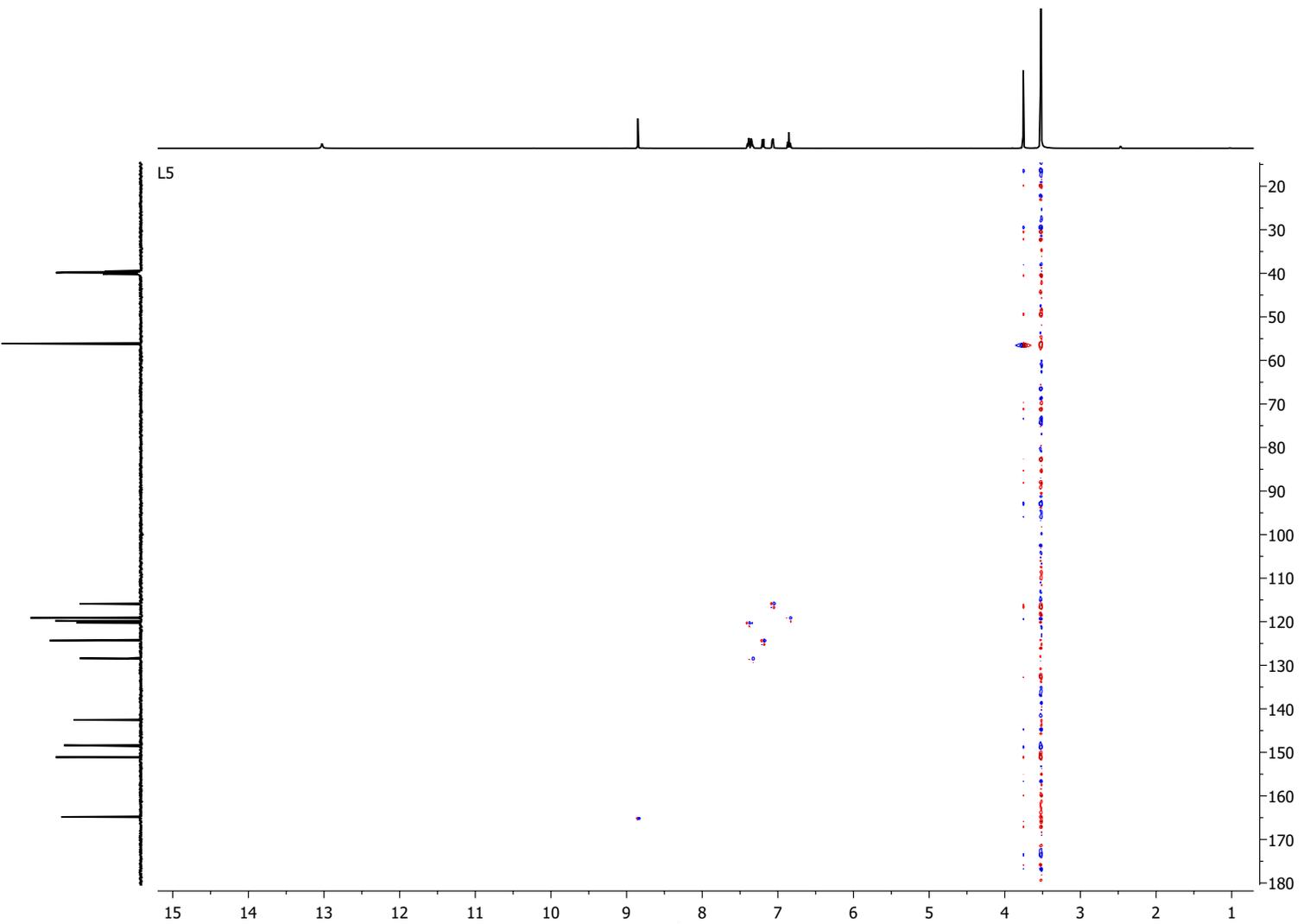


Figura 8.14: Espectro completo HSQC del L5

8.2. Caracterización del acetilacetonato de vanadilo

La ecuación que se empleó para determinar el valor de susceptibilidad magnética es:

$$\chi_g = (R - R_0) \frac{C^* l}{10^9} \quad (8.1)$$

Donde:

χ_g : susceptibilidad magnética.

R: valor del tubo lleno de muestra, obtenido de la balanza.

R_0 : valor del tubo vacío, obtenido de la balanza.

l: altura de la muestra en el tubo.

C^* : constante del equipo. Dicha constante se calcula empleando la ecuación 8.2, el valor que corresponde a: constante del tubo medida, es aquel que se obtiene de introducir el tubo de referencia a la balanza.

$$C^* = \frac{\text{constante del tubo medida}}{\text{constante del tubo reportada}} = \frac{1039.2}{1000} = 0.9623 \quad (8.2)$$

Empleando los valores de la tabla 8.2 y la ecuación 8.1 se calcula χ_g . Con dicho valor, se calcula posteriormente χ_M (susceptibilidad molar) como se indica en la ecuación 8.3.

$$\chi_M = \chi_g(m) \quad (8.3)$$

Donde:

m: masa de la muestra

Dando por resultado:

$$\chi_g = 4.3311E^{-06}$$

$$\chi_M = 1.1484E^{-03} \text{ g mol}^{-1}$$

El valor de susceptibilidad molar necesita corregirse, debido a las contribuciones diamagnéticas de los átomos presentes en el compuesto.

$$\chi_{\text{corregida}} = 1.2570E^{-03} \text{ g mol}^{-1}$$

El momento magnético efectivo se calculó empleando la ecuación 8.4.

$$\mu_{ef} = (\chi_{\text{corregida}} \mathbf{T})^{1/2} (2.84) \quad (8.4)$$

Donde:

T: temperatura (K)

El valor obtenido fue: $\mu_{ef} = 1.76 \text{ MB}$.

Tabla 8.1: Datos experimentales para el cálculo de la susceptibilidad magnética del acetilacetonato de vanadilo

| Mensurandos | Datos experimentales |
|-------------|----------------------|
| T | 23 °C, 296 K |
| R | 261 |
| R_0 | -038 |
| C^* | 0.9623 |
| l | 1.85 cm |
| m | 0.1229 g |

8.3. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica no destructiva, para los químicos es una herramienta muy poderosa en la elucidación de las estructuras químicas.

El fenómeno fue descubierto independiente y simultáneamente por dos grupos de investigación física, uno dirigido por el profesor Purcell en la Universidad de Harvard y el otro por el profesor Bloch de Standford. Ambos, por su grandiosa aportación son galardonados con el premio Nobel de física en 1952.

Un núcleo puede ser estudiado mediante RMN, si posee espín nuclear > 0 . Sólo aquellos núcleos atómicos que tengan masa impar o bien carga impar cumplen tal condición. En el primer caso, cuando los núcleos poseen masa impar, sin importar la carga que posea, se tiene que los espines nucleares serán números impares divididos por dos ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$). Si el caso es el segundo, tienen carga impar y masa par, su espín nuclear será un número entero (1,2,3,...). (Joseph Nathan)

El espín nuclear (I), determina el número de orientaciones que un núcleo puede experimentar cuando es sometido a un campo magnético externo, acorde a la ecuación 8.5.

$$\text{orientaciones} = 2(I) + 1 \quad (8.5)$$

Para el caso de protón o carbono, que son los núcleos más estudiados, se tiene que $I = \frac{1}{2}$. Si aplicamos la ecuación 8.5, se obtiene que sólo pueden existir dos orientaciones posibles.

Cabe mencionar, que la técnica de RMN es más sensible para el protón que para carbono, dado que la abundancia isotópica para 1H es de 99.9844%; mayor que la del isótopo ^{13}C , que es el núcleo activo para RMN, cuyo valor es de: 1.108%. Los núcleos con número de espín nuclear mayor o igual que uno tienen una dis-

tribución de carga no esférica, es decir presentan momento cuadrupolar eléctrico, que afecta los tiempos de relajación y por tanto la forma de las líneas por observar en el espectro; así como el acoplamiento con los núcleos vecinos.

Cuando un núcleo, cuyo espín es de $\frac{1}{2}$, es sometido a un campo magnético uniforme externo; se obtienen dos niveles de energía (como ya se indicaba desde arriba), que podemos relacionar con los estados: $\frac{1}{2}(\alpha)$ y $-\frac{1}{2}(\beta)$, en donde α es considerado el nivel de mínima energía. La diferencia de energía entre estos estados viene dada por la ecuación 8.6 :

$$\Delta E = B_0 \left(\frac{h\gamma}{2\pi} \right) \quad (8.6)$$

Donde:

ΔE : diferencia de energía entre un estado y otro.

B_0 : fuerza del campo magnético aplicado (MHz).

h : constante de Planck (6.625×10^{-27} erg s).

γ : relación giromagnética.

π : constante matemática.

El fenómeno de la resonancia magnética nuclear aparece cuando una vez que se encuentran establecidos estos dos niveles de energía, los núcleos son irradiados por radiofrecuencias y producen la transición de uno de los estados posibles a otro.

La cuestión importante a saber, es en que radiofrecuencia se produce tal cambio.

Para responder a dicha pregunta, hay que tomar en cuenta lo que se describe abajo.

El núcleo de los átomos tiene carga, por tanto el espín nuclear origina un campo magnético, cuya magnitud es denominada como momento magnético nuclear y se simboliza con la letra μ . Cada núcleo tendrá un valor específico para μ . El eje sobre el cual se crea dicho campo, es el mismo eje del espín nuclear. A pesar de que dicho campo se orienta en dirección del campo magnético externo (B_0), existe un ángulo θ entre ambos ejes (que tiende a ser pequeño). Por convención, se considera que

la dirección del campo magnético externo es el eje z.

El núcleo, que se halla girando en su eje, produce un movimiento alrededor del eje z (B_0), denominado precesional. La velocidad de dicho movimiento está dada por la ecuación 8.7:

$$\omega_o = B_0(\gamma) = 2\pi\nu \quad (8.7)$$

Donde:

ω_o : velocidad precesional

B_0 : fuerza del campo magnético aplicado (MHz).

γ : relación giromagnética.

ν : frecuencia precesional.

En la ecuación 8.7, observamos que la velocidad precesional es proporcional al campo magnético externo aplicado y que la constante de proporcionalidad es la relación giromagnética: γ .

Así mismo a partir de ésta, se deduce que la frecuencia precesional es: $\nu = \frac{B_0\gamma}{2\pi}$. Ésta, se corresponde con la frecuencia (ν) de la radiación electromagnética requerida para inducir la transición antes mencionada. También es conocida como la frecuencia de Larmor.

El cambio de orientación (transición) corresponde a una alteración en el ángulo θ . La frecuencia de Larmor es condición necesaria pero no suficiente para la RMN. Se requiere también, que el campo magnético generado por la señal de radiofrecuencia proveniente del emisor del aparato, esté perpendicular al campo magnético externo.

Entonces, cuando la velocidad precesional es igual a la velocidad de la radiofrecuencia con la que es irradiado el núcleo y la dirección del campo magnético generado por dicha señal es perpendicular a la dirección del campo externo; se dice que el núcleo está en fase y es el momento ideal para medir el cambio de energía.

Cuando el estado del espín es α , el momento magnético nuclear es paralelo al campo magnético externo.

Cuando el estado del espín es β , el momento magnético nuclear es antiparalelo al campo magnético externo. El cambio del ángulo θ es de 180° .

8.4. Resonancia Paramagnética Electrónica

La técnica RPE es útil para estudiar especies paramagnéticas, en este caso, los compuestos de V(IV) tienen un electrón desapareado, por lo cual esta técnica nos es de ayuda para su estudio. En la literatura se menciona que los parámetros g y A en los espectros de EPR indican la simetría de los compuestos.

La Resonancia Paramagnética Electrónica es una técnica que se encarga del estudio de las transiciones de los espines electrónicos entre niveles cuánticos permitidos, cuando la muestra se coloca en un campo magnético y se irradia con radiación electromagnética (microondas).

La condición de resonancia es:

$$h\nu = g\beta H \quad (8.8)$$

Donde:

h : constante de Planck = 6.626069×10^{-34} J s

β : Magneton de Bohr = 9.27401×10^{-24} J T⁻¹

H : magnitud del campo aplicado (T)

ν : frecuencia (s⁻¹)

A diferencia de RMN, en EPR la frecuencia se mantiene constante y es el campo magnético el que se varía.

La interacción entre el espín magnético y el espín nuclear tiene como consecuencia el desdoblamiento de las señales y a éste se le denomina acoplamiento hiperfino.

Para el caso del vanadio(IV), el espín nuclear del ⁵¹V es $I = 7/2$, de forma que las señales correspondientes a los estados electrónicos se dividen en $2I + 1 = 8$ diferentes estados de energía, separados por la constante de acoplamiento hiperfino, $a(G)$, A (MHz).

El porcentaje de ⁵¹V es mayor al 99 %, de forma que no existen isótopos con un espín nuclear diferente que puedan complicar el espectro [Smith-II et al., 2002].

8.5. Valores cristalográficos de VO1

Tabla 8.2: Valores cristalográficos de VO1

| | |
|---|---|
| Fórmula empírica | $C_{22}H_{17}N_3O_3V$ |
| Peso molecular | 422.32 |
| Sistema cristalino | P21/n |
| Dimensiones de celda unitaria | $a = 9.3267, \alpha = 90^\circ$ |
| | $b = 19.0093, \beta = 109.9^\circ$ |
| | $c = 11.1678, \gamma = 90^\circ$ |
| Volumen | 1860.7 \AA^3 |
| Z | 4 |
| Densidad (calculada) | 1.508 mg/m^3 |
| Coefficiente de absorción | 0.563 nm^{-1} |
| F(000) | 868 |
| Intervalo de teta para la colección de datos | $3.662 \text{ a } 29.542^\circ$ |
| Rango de índices | $-11 \leq h \leq 11, -25 \leq k \leq 19,$ |
| Rango de índices | $-11 \leq l \leq 15$ |
| Reflexiones reunidas | 8576 |
| Reflexiones independientes | 4379 |

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [Anderson et al., 2012] Anderson, A. E., Weberski, M. P., and McLauchlan, C. C. (2012).
Phosph(on/in)ate-Bridged Vanadium(IV) Dimers: Synthesis and Characterization.
Inorganic Chemistry, 51(16):8719–8728.
- [Avecilla et al., 2009] Avecilla, F., Adao, P., Correia, I., and Pessoa, J. C. (2009).
Influence of polydentate ligands in the structure of dinuclear vanadium compounds.
Pure Appl. Chem., 81(7):1297 – 1311.
- [Bain and Berry, 2008] Bain, G. A. and Berry, J. F. (2008).
Diamagnetic Corrections and Pascals Constants.
Journal of Chemical Education, 85(4):532.
- [Baran, 2003] Baran, E. J. (2003).
Model Studies Related to Vanadium Biochemistry: Recent Advances and Perspectives.
J. Braz. Chem. Soc., 14:878 – 888.
- [Bishayee et al., 2010] Bishayee, A., Waghray, A., Patel, M. A., and Chatterjee, M. (2010).
Vanadium in the detection, prevention and treatment of cancer: The *in vivo* evidence.
Cancer Letters, 294(1):1 – 12.

- [Butler, 1998] Butler, A. (1998).
Vanadium haloperoxidases.
Current Opinion in Chemical Biology, 2:279 – 285.
- [Canas, 1994] Canas, M. L. C. (1994).
Complejos de Oxovanadio (IV) con Arilhidrazidas y Aroilhidrazonas.
PhD thesis, Facultad de Farmacia, Universidad Complutense, Madrid, España.
- [Chandrakala et al., 2012] Chandrakala, M., Nanje Gowda, N. M., Murthy, K. G. S., and Nagasundara, K. R. (2012).
Activation of - n=ch - bond in a Schiff base by divalent nickel monitored by NMR evidence.
Magnetic Resonance in Chemistry, 50(5):335–340.
- [Chatterjee et al., 2011] Chatterjee, P. B., Bhattacharya, K., and Chaudhury, M. (2011).
Coordination asymmetry in μ -oxido divanadium complexes: Development of synthetic protocols.
Coordination Chemistry Reviews, 255(19-20):2150 – 2164.
The Seventh International Symposium on the Chemistry and Biological Chemistry of Vanadium.
- [Coletti et al., 2012] Coletti, A., Galloni, P., Sartorel, A., Conte, V., and Floris, B. (2012).
Salophen and salen oxo vanadium complexes as catalysts of sulfides oxidation with H₂O₂: Mechanistic insights.
Catalysis Today, 192(1):44 – 55.
The 7th International Symposium on Group Five Elements.
- [Cordelle et al., 2010] Cordelle, C., Agustin, D., Daran, J.-C., and Poli, R. (2010).
Oxo-bridged bis oxo-vanadium(V) complexes with tridentate Schiff base ligands (VOL)₂O (L=SAE, SAMP, SAP): Synthesis, structure and epoxidation ca-

talysis under solvent-free conditions.

Inorganica Chimica Acta, 364(1):144 – 149.

Special Volume: Dedication to Professor Rheingold.

[Cornman et al., 1992] Cornman, C. R., Colpas, G. J., Hoeschele, J. D., Kampf, J., and Pecoraro, V. L. (1992).

Implications for the spectroscopic assignment of vanadium biomolecules: structural and spectroscopic characterization of monooxovanadium(V) complexes containing catecholate and hydroximate based noninnocent ligands.

Journal of the American Chemical Society, 114(25):9925–9933.

[Cornman et al., 1995] Cornman, C. R., Zovinka, E. P., Boyajian, Y. D., Geiser-Bush, K. M., Boyle, P. D., and Singh, P. (1995).

Structural and EPR Studies of Vanadium Complexes of Deprotonated Amide Ligands: Effects on the ^{51}V Hyperfine Coupling Constant.

Inorganic Chemistry, 34(16):4213–4219.

[Crans et al., 2003] Crans, D. C., Mahroof-Tahir, M., Johnson, M. D., Wilkins, P. C., Yang, L., Robbins, K., Johnson, A., Alfano, J. A., III, M. E. G., Austin, L. T., and Willsky, G. R. (2003).

Vanadium(IV) and vanadium(V) complexes of dipicolinic acid and derivatives.

Synthesis, X-ray structure, solution state properties: and effects in rats with STZ-induced diabetes.

Inorganica Chimica Acta, 356(0):365 – 378.

Protagonists in Chemistry, Frausto Da Silva.

[Crans and Shin, 1994] Crans, D. C. and Shin, P. K. (1994).

Characterization of Vanadium(V) Complexes in Aqueous Solutions: Ethanolamine- and Glycine-Derived Complexes.

Journal of the American Chemical Society, 116(4):1305–1315.

[Crans et al., 2004] Crans, D. C., Smee, J. J., Gaidamauskas, E., and Yang, L. (2004).

The Chemistry and Biochemistry of Vanadium and the Biological Activities Exerted by Vanadium Compounds.

Chemical Reviews, 104(2):849–902.

PMID: 14871144.

[da Silva et al., 2011] da Silva, J. A., da Silva, J. J. F., and Pombeiro, A. J. (2011).

Oxovanadium complexes in catalytic oxidations.

Coordination Chemistry Reviews, 255(19 - 20):2232 – 2248.

The Seventh International Symposium on the Chemistry and Biological Chemistry of Vanadium.

[Di Bella et al., 1997] Di Bella, S., Fragala, I., Ledoux, I., Diaz-Garcia, M. A., and Marks, T. J. (1997).

Synthesis, Characterization, Optical Spectroscopic, Electronic Structure, and Second-Order Nonlinear Optical (NLO) Properties of a Novel Class of Donor – Acceptor Bis(salicylaldiminato)nickel(II) Schiff Base NLO Chromophores.

Journal of the American Chemical Society, 119(40):9550–9557.

[Domingo et al., 1995] Domingo, J. L., Gomez, M., Sanchez, D., Llobet, J. M., and Keen, C. (1995).

Toxicology of vanadium compounds in diabetic rats: The action of chelating agents on vanadium accumulation.

Molecular and Cellular Biochemistry, 153:233 – 240.

[Drouza et al., 2009] Drouza, C., Stylianou, M., and Keramidis, A. D. (2009).

NMR characterization and dynamics of vanadium(V) complexes with tripod (hydroquinonate/phenolate) iminodiacetate ligands in aqueous solution.

Pure Appl. Chem., 81:1313 – 1321.

[El-Sherif and Aljahdali, 2013] El-Sherif, A. A. and Aljahdali, M. S. (2013).

Review: protonation, complex-formation equilibria, and metal-ligand interaction of salicylaldehyde Schiff bases.

Journal of Coordination Chemistry, 66(19):3423–3468.

[Frausto da Silva and Williams, 2004] Frausto da Silva, J. J. R. and Williams, R. J. P. (2004).

The Trinity of Life: The Genome, the Proteome, and the Mineral Chemical Elements.

Journal of Chemical Education, 81(5):738.

[Ghosh et al., 2005] Ghosh, T., Bhattacharya, S., Das, A., Mukherjee, G., and Drew, M. G. (2005).

Synthesis, structure and solution chemistry of mixed - ligand oxovanadium(IV) and oxovanadium(V) complexes incorporating tridentate ONO donor hydrazone ligands.

Inorganica Chimica Acta, 358(4):989 – 996.

[Gonzalez-Baro et al., 2005] Gonzalez-Baro, A., Castellano, E., Piro, O., and Parajon-Costa, B. S. (2005).

Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of a novel bis (oxo-bridged) dinuclear vanadium(V) – dipicolinic acid complex.

Polyhedron, 24(1):49 – 55.

[Gourier et al., 2010] Gourier, D., Delpoux, O., Bonduelle, A., Binet, L., Ciofini, I., and Vezin, H. (2010).

EPR, ENDOR, and HYSCORE Study of the Structure and the Stability of Vanadyl - Porphyrin Complexes Encapsulated in Silica: Potential Paramagnetic Biomarkers for the Origin of Life.

The Journal of Physical Chemistry B, 114(10):3714–3725.

PMID: 20175553.

[Groysman et al., 2011] Groysman, S., Villagran, D., Freedman, D. E., and Noce-
ra, D. G. (2011).

Dinitrogen binding at vanadium in a tris(alkoxide) ligand environment.

Chem. Commun., 47:10242–10244.

[Haak et al., 2011] Haak, R. M., Decortes, A., Escudero-Adan, E. C., Belmonte,
M. M., Martin, E., Benet-Buchholz, J., and Kleij, A. W. (2011).

Shape-Persistent Octanuclear Zinc Salen Clusters: Synthesis, Characterization,
and Catalysis.

Inorganic Chemistry, 50(17):7934–7936.

PMID: 21806005.

[Hanson et al., 1992] Hanson, G. R., Kabanos, T. A., Keramidas, A. D., Mentza-
fos, D., and Terzis, A. (1992).

Oxovanadium(IV)-amide binding. synthetic, structural, and physi-
cal studies of N-[2-(4-oxopent-2-en-2-ylamino)phenyl]pyridine-2-
carboxamidooxovanadium(IV) and N-[2-(4-phenyl-4-oxobut-2-en-2-
ylamino)phenyl]pyridine-2-carboxamidooxovanadium(IV).

Inorganic Chemistry, 31(12):2587–2594.

[Hanson et al., 2010] Hanson, S. K., Baker, R. T., Gordon, J. C., Scott, B. L.,
Silks, L. A. P., and Thorn, D. L. (2010).

Mechanism of Alcohol Oxidation by Dipicolinate Vanadium(V): Unexpected Role
of Pyridine.

Journal of the American Chemical Society, 132(50):17804–17816.

PMID: 21121665.

[Hotzelmann et al., 1992] Hotzelmann, R., Wieghardt, K., Enslin, J., Romstedt,
H., Guetlich, P., Bill, E., Floerke, U., and Haupt, H. J. (1992).

Synthesis, Crystal Structures, Moessbauer, Susceptibility, and EPR Studies of a
Series of Spin Exchange Coupled Complexes Containing the (μ -Oxo)bis(μ -

acetato)rutheniummetal Core and Its Hydroxo-bridged analog (Metal = V, Cr, Mn, Fe, Co).

Journal of the American Chemical Society, 114(24):9470–9483.

[Huang et al., 2004] Huang, W., Todaro, L., Yap, G. P. A., Beer, R., Francesconi, L. C., and Polenova, T. (2004).

^{51}V Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy of Keggin Anions $[\text{PV}_n\text{W}_{12-n}\text{O}_{40}]^{(3+n)-}$: Effect of Countercation and Vanadium Substitution on Fine Structure Constants.

Journal of the American Chemical Society, 126(37):11564–11573.

PMID: 15366903.

[Keramidas et al., 1997] Keramidas, A. D., Miller, S. M., Anderson, O. P., and Crans, D. C. (1997).

Vanadium(V) Hydroxylamido Complexes: Solid State and Solution Properties.

Journal of the American Chemical Society, 119(38):8901–8915.

[Khan et al., 1994] Khan, M. I., Chang, Y.-D., Chen, Q., Salta, J., Lee, Y.-S., O'Connor, C. J., and Zubieta, J. (1994).

Synthesis and Characterization of Binuclear Oxo-Vanadium Complexes of Carbon Oxoanion Ligands. Crystal Structures of the Binuclear Vanadium(IV) Complex $(\text{NH}_4)[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$, of the Mixed-Valence Vanadium(V)/Vanadium(IV)-Squarate Species $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{V}_2\text{O}_3(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{V}_4\text{O}_6(\text{C}_4\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and of the Binuclear Vanadium(IV)-Oxalate Species $[\text{V}_2\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CH}_3\text{OH})_4]\cdot 2\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$.

Inorganic Chemistry, 33(26):6340–6350.

[Kwiatkowski et al., 2006] Kwiatkowski, E., Romanowski, G., Nowicki, W., and Kwiatkowski, M. (2006).

- Dioxovanadium(V) complexes of Schiff bases derived from S-(+)-2-(aminomethyl)pyrrolidine and aromatic o-hydroxycarbonyl compounds: Synthesis, characterization and structure.
Polyhedron, 25(15):2809 – 2814.
- [Lin and Ayyappan, 2003] Lin, W. and Ayyappan, P. (2003).
Synthesis and X-ray structures of 2D coordination networks based on dinuclear and trinuclear vanadium oxo clusters.
Polyhedron, 22(22):3037 – 3042.
Finite and Infinite Polygonal Assemblies, 223rd {ACS} National Meeting.
- [Mangalam and Kurup, 2009] Mangalam, N. A. and Kurup, M. P. (2009).
Synthesis and spectral investigations of vanadium(IV/V) complexes derived from an ONS donor thiosemicarbazone ligand.
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 71(5):2040 – 2044.
- [Maurya et al., 2006] Maurya, M. R., Agarwal, S., Abid, M., Azam, A., Bader, C., Ebel, M., and Rehder, D. (2006).
Synthesis, characterisation, reactivity and *in vitro* antiamoebic activity of hydrazone based oxovanadium(IV), oxovanadium(V) and μ -bis(oxo)bioxovanadium(V) complexes.
Dalton Trans., pages 937–947.
- [Mota et al., 2012] Mota, V. Z., de Carvalho, G. S., Corbi, P. P., Bergamini, F. R., Formiga, A. L., Diniz, R., Freitas, M. C., da Silva, A. D., and Cuin, A. (2012).
Crystal structure and theoretical studies of the keto-enol isomerism of N,N - bis(salicylidene)-o-phenylenediamine (salophen).
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 99(0):110 – 115.

- [Mukherjee et al., 2004] Mukherjee, B., Patra, B., Mahapatra, S., Banerjee, P., Tiwari, A., and Chatterjee, M. (2004).
Vanadium – an element of atypical biological significance.
Toxicology Letters, 150(2):135 – 143.
- [Nikolakis et al., 2010] Nikolakis, V. A., Stathopoulos, P., Exarchou, V., Gallos, J. K., Kubicki, M., and Kabanos, T. A. (2010).
Unexpected Synthesis of an Unsymmetrical μ Oxido Divanadium(V) Compound through a Reductive Cleavage of a N-O Bond and Cleavage-Hydrolysis of a C-N Bond of an N,N-Disubstituted Bis-(hydroxylamino) Ligand.
Inorganic Chemistry, 49(1):52–61.
PMID: 19968239.
- [Ogunlaja et al., 2012] Ogunlaja, A. S., Chidawanyika, W., Antunes, E., Fernandes, M. A., Nyokong, T., Torto, N., and Tshentu, Z. R. (2012).
Oxovanadium(IV)-catalysed oxidation of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene.
Dalton Trans., 41:13908–13918.
- [Plass, 1997] Plass, W. (1997).
Oxovanadium(IV)-Komplexe mit mehrzahnigen Aminoalkoholen als Liganden: Beziehungen zwischen Struktur und magnetischen Eigenschaften der VO(μ -OR)₂VO-Einheit.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 623(8):1290–1298.
- [Plitt et al., 2004] Plitt, P., Pritzkow, H., and Kramer, R. (2004).
Biphenyl derived Schiff-base vanadium(V) complexes with pendant OH-groups-structure, characterization and hydrogen peroxide mediated sulfide oxygenation.
Dalton Trans., pages 2314–2320.

- [Rao et al., 2010] Rao, V. K., Reddy, S. S., Krishna, B. S., Naidu, K. R. M., Raju, C. N., and Ghosh, S. (2010).
Synthesis of Schiff's bases in aqueous medium: a green alternative approach with effective mass yield and high reaction rates.
Green Chemistry Letters and Reviews, 3(3):217–223.
- [Rayati et al., 2008a] Rayati, S., Torabi, N., Ghaemi, A., Mohebbi, S., Wojtczak, A., and Kozakiewicz, A. (2008a).
Vanadyl tetradentate Schiff base complexes as catalyst for C - H bond activation of olefins with tert-butylhydroperoxide: Synthesis, characterization and structure.
Inorganica Chimica Acta, 361(5):1239 – 1245.
- [Rayati et al., 2008b] Rayati, S., Wojtczak, A., and Kozakiewicz, A. (2008b).
One step preparation of $[(VO(\mu-O)l)]_2$: A 2D supramolecular network directed by intermolecular interaction.
Inorganica Chimica Acta, 361(5):1530 – 1533.
- [Rehder, 1999] Rehder, D. (1999).
The coordination chemistry of vanadium as related to its biological functions.
Coordination Chemistry Reviews, 182(1):297 – 322.
- [Rehder, 2003] Rehder, D. (2003).
Biological and medicinal aspects of vanadium.
Inorganic Chemistry Communications, 6(5):604 – 617.
- [Rehder et al., 1988] Rehder, D., Weidemann, C., Duch, A., and Pribsch, W. (1988).
 ^{51}V Shielding in Vanadium(V) Complexes: A Reference Scale for Vanadium Binding Sites in Biomolecules.
Inorganic Chemistry, 27(3):584–587.
- [Romanowski and Wera, 2010] Romanowski, G. and Wera, M. (2010).

Mononuclear and dinuclear chiral vanadium(V) complexes with tridentate Schiff bases derived from α -1,2-diaminopropane: Synthesis, structure, characterization and catalytic properties.

Polyhedron, 29(13):2747 – 2754.

[Rubcic et al., 2009] Rubcic, M., Milic, D., Horvat, G., Dilovic, I., Galic, N., Tomisic, V., and Cindric, M. (2009).

Vanadium-induced formation of thiadiazole and thiazoline compounds. mononuclear and dinuclear oxovanadium(V) complexes with open-chain and cyclized thiosemicarbazone ligands.

Dalton Trans., 44:9914–9923.

[Sakurai et al., 2006] Sakurai, H., Katoh, A., and Yoshikawa, Y. (2006).

Chemistry and Biochemistry of Insulin-Mimetic Vanadium and Zinc Complexes. Trial for Treatment of Diabetes Mellitus.

Bulletin of the Chemical Society of Japan, 79(11):1645–1664.

[Salta et al., 1996] Salta, J., O'Connor, C. J., Li, S., and Zubieta, J. (1996).

Studies of the oxovanadium(IV) – oxalate system: syntheses and crystal structures of binuclear $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and of the one-dimensional chain material, $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{VOCl}(\text{C}_2\text{O}_4)]$.

Inorganica Chimica Acta, 250(1-2):303–310.

[Sangeetha and Pal, 2000] Sangeetha, N. R. and Pal, S. (2000).

A Family of Dinuclear Vanadium(V) Complexes Containing the $\text{OV}(\mu\text{-O})\text{VO}^{4+}$ Core: Syntheses, Structures, and Properties.

Bulletin of the Chemical Society of Japan, 73(2):357–363.

[Sarkar and Pal, 2008] Sarkar, A. and Pal, S. (2008).

Complexes of oxomethoxovanadium(V) with tridentate thiobenzhydrazide based Schiff bases.

Inorganica Chimica Acta, 361(8):2296 – 2304.

- [Sarkar and Pal, 2009] Sarkar, A. and Pal, S. (2009).
An Unsymmetrical Mixed-Valent Divanadium(IV/V) Complex.
European Journal of Inorganic Chemistry, 2009(5):622–627.
- [Sato et al., 2012] Sato, K., Ohnuki, T., Takahashi, H., Miyashita, Y., Nozaki, K.,
and Kanamori, K. (2012).
Preparation, Structure, and Properties of Tetranuclear Vanadium(III) and (IV)
Complexes Bridged by Diphenyl Phosphate or Phosphate.
Inorganic Chemistry, 51(9):5026–5036.
- [Scibior et al., 2006] Scibior, A., Zaporowska, H., Ostrowski, J., and Banach, A.
(2006).
Combined effect of vanadium(V) and chromium(III) on lipid peroxidation in liver
and kidney of rats.
Chemico-Biological Interactions, 159(3):213 – 222.
- [Simunekov et al., 2012] Simunekov, M., Simunek, J., Chrappova, J., Schwendt,
P., Zak, Z., and Pavelcik, F. (2012).
Dinucleating role of a strong hydrogen bond in crystal structure of $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]$
 $[[\text{VO}(\text{HO}_2)(\text{O}_2)(\text{phen})]]3\text{H}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$.
Inorganic Chemistry Communications, 24(0):125 – 128.
- [Smith-II et al., 2002] Smith-II, T. S., LoBrutto, R., and Pecoraro, V. L. (2002).
Paramagnetic spectroscopy of vanadyl complexes and its applications to biolo-
gical systems.
Coordination Chemistry Reviews, 228(1):1 – 18.
- [Thompson et al., 1999] Thompson, K. H., McNeill, J. H., and Orvig, C. (1999).
Vanadium Compounds as Insulin Mimics.
Chemical Reviews, 99(9):2561–2572.
- [Thompson and Orvig, 2001] Thompson, K. H. and Orvig, C. (2001).

Coordination chemistry of vanadium in metallopharmaceutical candidate compounds.

Coordination Chemistry Reviews, 219 - 221(0):1033 – 1053.

[Trivedi et al., 2010] Trivedi, M., Nagarajan, R., Kumar, A., and Rath, N. P. (2010).

A new single pot synthesis of μ -bis(oxido)bisoxidovanadium(V) dipicolinato complex with 2-aminopyridinium as counter cation: Spectroscopic, structural, catalytic and theoretical studies.

Journal of Organometallic Chemistry, 695(12-13):1722 – 1728.

[Velayutham et al., 1998] Velayutham, M., Varghese, B., and Subramanian, S. (1998).

Magneto-Structural Correlation Studies of A Ferromagnetically Coupled Dinuclear Vanadium(IV) Complex. Single-Crystal EPR Study.

Inorganic Chemistry, 37(6):1336–1340.

[Wuethrich and Connick, 1968] Wuethrich, K. and Connick, R. E. (1968).

Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Coordination of Vanadyl Complexes in Solution and the Rate of Elimination of Coordinated Water Molecules.

Inorganic Chemistry, 7(7):1377–1388.

[Xu et al., 2012] Xu, H., Tao, X., Li, Y., Shen, Y., and Wei, Y. (2012).

Synthesis, characterization and metal ion-sensing properties of two Schiff base derivatives.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 91(0):375 – 382.