

CAPÍTULO 12

“CONCLUSIONES”

Teniendo en cuenta los objetivos planteados y una vez expuesta la discusión de los resultados de esta segunda parte del trabajo, a continuación se realizará un breve junto con las conclusiones a las cuales se han arribado para esta parte de la Tesis Doctoral. Conviene dividir este acápite en tres partes, debido al amplio conjunto de resultados, especialmente en la obtención de derivados del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$.

12.1 FORMACIÓN DE LIGANDOS

12.1.1 Síntesis química de ligandos

Se han sintetizado y caracterizado once ligandos, tres pertenecientes a la familia de las ureas, tres a la familia de los carbamatos, dos a los tiocarbamatos de S-alquilo y por último tres a la familia de tiocarbamatos de O-alquilo. Solamente tres de estas especies habían sido sintetizadas con anterioridad y descritas en algunas de sus propiedades en la bibliografía ($[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$ ^[1] y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{OR}$ ^[2, 3] / $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$). Los restantes compuestos nóveles sintetizados en este trabajo son:

- $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ / $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ y $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{C}_2\text{H}_5$
- $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ / $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SR}$ / $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_4\text{H}_9$
- $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

La *N,N'*-di(metoxicarbonilsulfenil) urea $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$ se obtuvo por reacción directa del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ con H_2O . En tanto que los restantes compuestos derivados de urea asimétricos, la *N-ter*-Butil,*N'*-metoxicarbonilsulfenil urea y la *N,N*-di-*ter*-etil,*N'*-metoxicarbonilsulfenil urea han sido obtenidos por reacción de adición entre el isocianato de metoxicarbonilsulfenilo y las aminas respectivas, *ter*-butil amina y *di*-etil amina. El proceso de obtención más eficiente de estos últimos ligandos implica la unión de los reactivos correspondientes a temperaturas bajas

(entre -70 y -20° C) con agitación y sin uso de solventes. Los rendimientos de estas reacciones fueron superiores al 85% en base al $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ de partida.

Los carbamatos de O-alkilo N-metoxicarbonilo ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$ / $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$) han sido obtenidos por reacción del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ con los respectivos alcoholes. El proceso de obtención más eficiente de estos ligandos implica la unión de los reactivos correspondientes a temperatura baja (-30° C) con agitación y sin uso de solventes, presentando estas síntesis rendimientos superiores al 95%. Los compuestos obtenidos de estas reacciones con metanol y etanol son líquidos, mientras que cuando $\text{R} = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ el compuesto es sólido a temperatura ambiente.

Los tiocarbamatos de S-alkilo N-metoxicarbonilo ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SR}$ / $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_4\text{H}_9$) se obtienen por reacción directa del isocianato de metoxicarbonilsulfenilo con los respectivos etano y n-butano tioles. El proceso optimizado consiste en hacer reaccionar el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ con los respectivos tioles a -60° C, con agitación y sin el uso de solventes. Se obtuvieron así rendimientos de reacción superiores al 90%.

Por último los tiocarbamatos de O-alkilo N-metoxicarbonilo ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{OR}$ / $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$) se obtienen por reacción del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ con los respectivos alcoholes a temperaturas entre -20° C y temperatura ambiente, con agitación. Los rendimientos de estas reacciones fueron superiores al 85%, obteniéndose compuestos sólidos ($\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$), mientras que el derivado con $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ es líquido a temperatura ambiente.

En todos los casos fue posible aislar y purificar los productos de reacción utilizando técnicas típicas del trabajo en laboratorio. En general se utilizaron procesos de extracción con solventes orgánicos para aislar el compuesto de interés y dependiendo del estado de agregación de las especies se procedió a purificarlo por sucesivas recristalizaciones (para el caso de compuestos sólidos) o bien utilizando cromatografía en columna de sílica gel (compuestos líquidos). Es de destacar la alta pureza de muestra alcanzada en estos procedimientos.

12.1.2 Caracterización de ligandos

Todos los compuestos derivados del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$ han sido caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas; espectrometría de

masas GC-MS, espectroscopias IR, Raman, ^1H y ^{13}C RMN y espectroscopia bidimensional correlacionada H, C (HSQC) y por difracción de rayos X, que nos permitieron conocer su composición y disponer de la máxima información estructural. Las conclusiones a las cuales se arribaron en esta temática son:

- a) Los espectros de masas en la mayoría de los casos mostraron los picos moleculares (M^+) como señales poco intensas. Siendo común en todos los compuestos formados la ruptura con la relación $m/z = 59$ asignada al fragmento iónico $\text{CH}_3\text{OC(O)}^+$. Así, los derivados ureato con el resto central $-\text{N(H)C(O)N(H)}-$ poseen como fragmento molecular más abundante un pico con una relación $m/z = 107$, asignado al fragmento $\text{CH}_3\text{OC(O)SNH}_2^+$ formado por reordenamiento de hidrógeno sobre el átomo de nitrógeno y posterior ruptura alfa. Los derivados carbamato, tiocarbamato de S-alquilo y tiocarbamato de O-alquilo poseen la propiedad común de que la ruptura de sus fragmentos presentan el ión padre del resto O-alquilo o S-alquilo que contienen estos grupos. Así los derivados O-metilo presenta como ión padre la señal a $m/z = 15$ asignado al CH_3^+ , los derivados O-etilo y S-etilo a $m/z = 29$ asignado al C_2H_5^+ y el derivado O-*t*-butilo un $m/z = 57$ asignado al $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$.
- b) Los espectros IR y Raman entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ de todos los compuestos sintetizados son muy similares entre ellos. Las bandas más significativas y características de este tipo de compuestos son las atribuibles a los modos de estiramiento ($\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C=S})$) que caracterizan a los diferentes tipos de compuestos estudiados como derivados ureatos, carbamatos y tiocarbamatos.
- c) Los espectros de ^1H RMN han sido decisivos para una caracterización completa de los compuestos obtenidos. Son de destacar en los espectros de ^1H las señales singlete correspondientes a los grupos N-H y $\text{CH}_3\text{O-}$ comunes para todos los ligandos estudiados. Así para los derivados ureásicos estas señales aparecen como singletes poco intensas y ensanchadas entre 8,10-5,40 ppm para el N-H y entre 3,89-3,85 ppm para los protones del $\text{CH}_3\text{O-}$ que aparecen como señales intensas. Para los derivados carbamato estas mismas señales aparecen entre 6,5-5,5 ppm y entre 4,0-3,7 ppm, respectivamente. En tanto que para los derivados tiocarbamato de S-alquilo las señales de ^1H de los grupos N-H y $\text{CH}_3\text{O-}$ están respectivamente entre 5,59-5,48 ppm y 3,90-3,89 ppm. Por último para

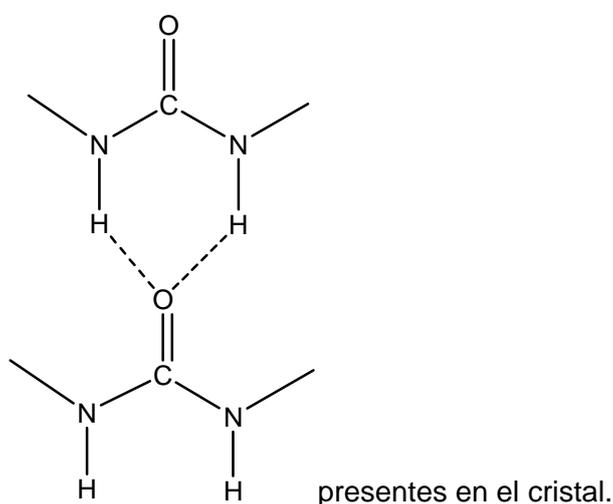
los derivados tiocarbamato de O-alkilo entre 8,40-8,26 ppm y 3,79-3,77 ppm, respectivamente.

- d) Los espectros de ^{13}C RMN son fundamentales en la caracterización de los compuestos estudiados, debido a que en la zona de campo bajo aparecen las señales de los carbonos de los grupos C=S y C=O característicos de los diferentes tipos de derivados obtenidos. Adicionalmente en la zona de campo medio se observaron los desplazamientos químicos de los átomos de carbono de los grupos $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{O}-$ y $-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ y en la zona de campo alto los carbonos alquílicos correspondientes a los restos $-\text{OR}$, $-\text{SR}$ y $-\text{NR}^1\text{R}^2$.
- e) Ha sido posible obtener cristales aptos para su estudio por difracción de rayos X en monocristal de cuatro de los compuestos sintetizados. Dos estructuras cristalinas pertenecen a derivados ureatos, $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$, cuya característica principal es la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$. Este tipo de interacciones parece tener gran influencia en la estructura molecular de este tipo de compuestos,^[4, 5] haciendo que estos sistemas tengan una simetría local plana alrededor de los restos centrales $-\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{S}-$ y $-\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}-$ de ambas moléculas, respectivamente. La estructura cristalina de un derivado carbamato, el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, muestra la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares en cadena $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ [$d(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}) = 2,847 \text{ \AA}$] responsable de que el resto central de la molécula $-\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{O}-$ adopte una simetría local plana. Por último la estructura cristalina del derivado tiocarbamato de O-alkilo, el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$, cuya estructura molecular está formada por unidades diméricas planas centrosimétricas relacionadas por un centro de inversión, que favorece la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares en anillo $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}=\text{C}$ [$d(\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}=\text{C}) = 3,387 \text{ \AA}$].

Los compuestos sintetizados se caracterizan por la presencia en su estructura cristalina de puentes de hidrógeno intermoleculares. Los derivados ureatos y carbamatos poseen en su estructura al menos una unidad amídica $-\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})-$ y tienden a comportarse como amidas, formando puentes de hidrógeno en cadena.^[6] Mientras que los derivados tiocarbamato al presentar en su estructura una unidad tioamídica $-\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})-$ forma puentes de hidrógeno en anillo. Fenómeno que fue observado en amidas, tioamidas y selenoamidas con unidades amídicas y

tiomidicas que frecuentemente forman puentes de hidrógeno en cadena o en anillo a través de la cooperación π .^[6, 7]

Según resultados obtenidos por difracción de rayos X para los compuestos derivados del $\text{CH}_3\text{OC(O)SNCO}$, la conformación adoptada alrededor del grupo central $-\text{C(O)SN(H)C(O)X}-$ ($X = \text{O}, \text{N}$) es *syn-gauche-syn* (no planar) con respecto a los enlaces simples C–S, S–N y N–C. Esta misma conformación es la predicha por cálculos teóricos (B3LYP/6-311++G**) para los derivados carbamato. Sin embargo para los derivados ureato, la conformación más estable encontrada teóricamente difiere de la observada experimentalmente. Este cambio en la preferencia conformacional entre ambas fases parece estar relacionado con la presencia de interacciones intermoleculares tipo:



La conformación adoptada por los tiocarbamatos de O-alquilo alrededor del grupo central $-\text{OC(S)N(H)C(O)}-$ es *syn-anti-syn* (planar) con respecto a los enlaces simples O–C, C–N y N–C, coincidiendo los resultado teóricos con una conformación planar de este tipo de compuestos.

12.2 REACTIVIDAD DE DERIVADOS UREATOS, CARBAMATOS Y TIOCARBAMATOS DE S-ALQUILO

A partir de las numerosas experiencias de síntesis llevadas a cabo utilizando los ligandos antes mencionados y una amplia variedad de metales de transición, podemos concluir lo siguiente:

- Los compuestos derivados carbamato y tiocarbamato de S-alquilo no resultaron ser ligandos quelato en las condiciones experimentales y con los

metales que se estudiaron en este trabajo. Impedimentos tanto estéricos como electrónicos pueden ser responsables de esta escasa reactividad. Teóricamente se encontró también que los derivados carbamato y tiocarbamato de S-alquilo están presentes en dos conformaciones mayoritarias, coincidiendo la conformación más estable con los resultados experimentales en fase sólida. Según el modelo de orbitales moleculares, la posición de los orbitales tipo pares libres de electrones se encuentran en posiciones casi perpendiculares, de modo tal que no permiten un solapamiento máximo para la formación de los enlaces coordinado-dativos hacia los centros metálicos.

- b) Fue posible la obtención de las sales de sodio de los derivados carbamato por reacción de estos con NaH. No fue posible empero la obtención de las respectivas sales de los derivados tiocarbamato de S-alquilo. Una explicación plausible de esta mayor estabilidad puede deberse a la mayor resonancia en este sistema comparado con el sistema carbamato, que hace al enlace del protón amídico más fuerte, debido a su carácter de casi doble enlace.^[8] La reacción de estos compuestos con t-butil litio resultaron en la descomposición de los compuestos. Adicionalmente, la reacción de la *N-t*-butil,*N'*-metoxicarbonilsulfenil urea con NaH resultó en compuestos no identificados.

12.3 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE Pd(II), Au(I) Y Ag(I)

La reacción de los ligandos L2 ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$) y L4 ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$) con Pd(II) [$\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$] en relación estequiométrica 2:1 ligando:metal resultaron en compuestos sólidos de color naranja muy pálido. La caracterización por ^1H RMN ofrece indicios de formación de los complejos de Pd(II) con adición de dos moléculas de los ligandos correspondientes al centro metálico. Sin embargo los complejos obtenidos son muy inestables y no permiten una mejor caracterización del producto obtenido.

Idéntica reacción, ahora variando la relación ligando:metal a una 1:1, produjo compuestos de color naranja pálido que mostraron ser más estables que sus pares obtenidos en relación 2:1 ligando:metal, pudiendo ser caracterizados por métodos espectroscópicos. Fue posible la identificación de los complejos [$\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}2)\text{Cl}$] y [$\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}4)\text{Cl}$] en los cuales el ligando se une al Pd(II) a través del átomo de nitrógeno, como lo evidenciaron los respectivos análisis. Así:

- Los espectros de masas de los compuestos obtenidos muestran rupturas lógicas, en las cuales pudieron ser asignados diferentes fragmentos iónicos a los complejos propuestos $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}2)\text{Cl}]$ y $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}4)\text{Cl}]$.
- Los espectros IR entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ presentan notables cambios respecto a los correspondientes ligandos libres. La banda más significativa es la atribuible a la vibración $\nu(\text{M-N})$ ubicada a 447 cm^{-1} para el complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}2)\text{Cl}]$ y 467 cm^{-1} para el complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}4)\text{Cl}]$. Igualmente en estos espectros se observaron nuevas absorciones debidas al grupo COD y el desplazamiento a frecuencias mayores de grupos característicos de los restos L2 y L4, como lo son los modos de estiramiento $\nu(\text{C=O})$ en los respectivos complejos.
- El análisis de los espectros de ^1H RMN de los productos obtenidos en relación estequiométrica 1:1, sugieren la formación de los complejos $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}2)\text{Cl}]$ y $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}4)\text{Cl}]$. Las señales de los protones C-H (COD) en los complejos de Pd(II) propuestos no son equivalentes, observándose la presencia de 4 señales desplazadas a campos altos en relación al $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$. Similar comportamiento fue observado para los protones etilénicos del grupo COD en los complejos propuestos, debido a que la conformación bote del grupo COD en el $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ cambia a bote distorsionado al reemplazar un átomo de cloro por una molécula de ligando en los complejos de Pd(II).^[9] Igualmente, desplazadas ligeramente a campos altos se observaron las señales de los protones correspondientes a los restos L2 y L4 en los complejos propuestos.
- Los espectros de ^{13}C RMN para los complejos propuestos nos confirman la identidad que los complejos de Pd(II) obtenidos son 1:1 ligando:metal.

La reacción de las sales de los ligandos carbamato de O-alquilo N-metoxicarbonilo, L2 y L4 con el cloruro de Au(I) trifenilfosfina en relación estequiométrica 1:1 dió lugar a la formación de compuestos sólidos de color blanco, cuya caracterización por métodos espectroscópicos permiten afirmar que se formaron los complejos $[\text{Au}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{Au}(\text{L}4)(\text{PPh}_3)]$. Así:

- El espectro de masas obtenido para uno de ellos muestra rupturas lógicas, en las cuales pudieron ser asignadas a diferentes fragmentos característicos del compuesto en cuestión.
- Los espectros IR entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ presentan notables cambios respecto a los correspondientes ligandos libres, especialmente en la zona característica

de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$. Para el complejo $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$ las bandas de los grupos éster a 1751 y 1667 cm^{-1} , asignados a los modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ son desplazados a frecuencias mayores respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente L4, 1698 y 1609 cm^{-1} , respectivamente. Además se observaron nuevas bandas intensas en la región entre 1102 - 1081 cm^{-1} y 547 - 510 cm^{-1} asignadas a la presencia del grupo PPh_3 en los complejos de Au(I) obtenidos.

- Los espectros de ^1H , ^{13}C y ^{31}P RMN han sido decisivos para el estudio de la coordinación de los ligandos al centro metálico. Debido a su simplicidad los espectros de ^{31}P RMN son los que proporcionaron mayor información referente a la formación de los complejos de Au(I) propuestos. La señal de ^{31}P del complejo $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$ a $31,83 \text{ ppm}$, se desplaza a campo alto ($-1,33 \text{ ppm}$), respecto a la misma señal en el compuesto de partida $[\text{AuClPPh}_3]$, $33,16 \text{ ppm}$. Y la señal de ^{31}P del complejo $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$ a $32,03 \text{ ppm}$, se desplaza a campo alto ($-1,13 \text{ ppm}$), respecto a la misma señal en el complejo de partida. Verificándose también estas observaciones en los respectivos espectros ^1H y ^{13}C -RMN, para los cuales las señales en los complejos se encuentran desplazados respecto a las señales de los ligandos libres.

La reacción de los ligandos L2 y L4 con el aducto de Ag(I) $[\text{AgCl}(\text{P}(\text{Cyp})_3)]$ en relación estequiométrica 4:1 ligando:metal produjo un compuesto sólido blanco cuyo análisis por espectroscopias IR y ^1H y ^{31}P RMN sugieren la formación de complejos lineales de Ag(I) en los cuales se añaden una molécula de los respectivos ligandos L2 y L4.

Así se observó una señal mayoritaria de ^{31}P asignada al complejo propuesto $[\text{Ag}(\text{L4})(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$ a $66,04 \text{ ppm}$, que se desplaza a campo bajo ($+29,22 \text{ ppm}$) respecto a la señal doblete de dobletes centrada a $36,82 \text{ ppm}$ del $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$. Y la señal de ^{31}P asignada al complejo $[\text{Ag}(\text{L2})(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$ a $65,89 \text{ ppm}$, desplazada también a campo bajo ($+29,07 \text{ ppm}$). Confirma también la adición de una molécula del ligando L2 al centro metálico el respectivo espectro de ^1H RMN cuya integración de señales de protones correspondientes al resto L2 se condice con la afirmación de una molécula añadida al centro metálico. Adicionalmente el espectro IR de este último complejo propuesto muestra mayoritariamente dos absorciones en la zona del grupo carbonilo, cuyos valores están corridos a frecuencias mayores respecto al del ligando libre.

12.3.1 Síntesis de Complejos de Pt(II), Ni(II) y Mg(II)

Se sintetizaron complejos de Pt(II), Ni(II) y Mg(II) con el ligando L4 en relación estequiométrica 2:1 ligando:metal en todos los casos. Se obtuvo compuestos sólidos de color amarillo, verde y blanco, respectivamente.

La caracterización preliminar que dio cuenta de la formación de los complejos propuestos [Pt(COD)(L4)₂], [Ni(L4)₂(PPh₃)₂], [Ni(L4)₂(DME)] y [Mg(L4)₂] se la realizó por técnicas espectroscópicas de IR y RMN (¹H y ³¹P).

- Los espectros IR entre 4000-400 cm⁻¹ de los complejos propuestos [Ni(L4)₂(PPh₃)₂], [Ni(L4)₂(DME)] y [Mg(L4)₂] presentan notables cambios respecto al correspondiente ligando libre, especialmente en la zona característica de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$, observándose en esta zona la presencia de 4 bandas que tentativamente confirman la adición de dos moléculas de ligando a los respectivos centros metálicos. Además para el complejo de Ni(II) [Ni(L4)₂(PPh₃)₂] se observaron nuevas bandas intensas en la región entre 1102-1081 cm⁻¹ y 547-510 cm⁻¹ asignadas a la presencia del grupo PPh₃ en este complejo.
- Los espectros de ¹H y ³¹P RMN han sido decisivos para el estudio de la coordinación de los ligandos al centro metálico en los complejos propuestos de Pt(II) y de Ni(II). El análisis de los espectros de ¹H RMN del producto obtenido para la reacción del ligando L4 con el Pt(COD)Cl₂ en relación estequiométrica 2:1 sugiere la formación del complejo [Pt(COD)(L4)₂]. Y el espectro de ³¹P RMN para el compuesto obtenido con el [NiCl₂(PPh₃)₂] muestra claramente la presencia de una nueva señal de ³¹P a 42,77 ppm que puede ser asignado al complejo de Ni(II) propuesto [Ni(L4)₂(PPh₃)₂].

12.4 REFERENCIAS

- [1] A. Haas, H. Reinke, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 687-688.
- [2] H. Arslan, U. Flörke, N. Külcu, *Spectrochim. Acta* **2007**, 67A, 936-943.
- [3] S. V. Kulkarni, V. C. Desai, Bayer Corporation, United States Patent, **2000**.
- [4] M. Spoliti, G. Perrone, L. Bencivenni, A. Pieretti, A. Grandi, F. Ramondo, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, 756, 113.

-
- [5] J. C. Dobrowolski, R. Kolos, A. J. Sadlej, A. P. Mazurek, *Vib. Spectrosc.* **2002**, 29, 261.
- [6] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48-76.
- [7] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford, **1997**.
- [8] D. Kaur, P. Sharma, P. V. Bharatam, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, 757, 149-153.
- [9] F. A. L. Anet, L. Kozerski, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3407-3408.