



Formulario de Informe final del  
Programa de Apoyo a la Investigación  
Estudiantil  
Edición 2014

DATOS DEL PROYECTO

- **Título del Proyecto:**  
Síntesis de compuestos de coordinación polinucleares a partir del ligando dipiridilcetona
- **Número ID del proyecto:** 121
- **Área de conocimiento:** Química
- **Facultad o Servicio:** Facultad de Química
- **Nombre completo de los Integrantes del equipo:** Magalí Collesel, Ramiro Tomasina, Marcos Figares
- **Correo electrónico del estudiante referente:** magali1792@hotmail.com
- **Nombre completo del docente orientador:** Ricardo González Hartje
- **Correo electrónico del docente orientador:** rgonzale@fq.edu.uy

## 1. Objetivos:

El objetivo general del proyecto es la síntesis de compuestos polinucleares a partir del uso del ligando dipiridilcetona.

### Objetivos específicos

- a) síntesis de nuevos compuestos de iones metálicos de transición como Cu(II), Ni(II), Co(II) y Mn(II) usando dipiridilcetona y un segundo ligando auxiliar N-heterociclo con funciones oxigenadas.
- b) Estudio estructural de los compuestos obtenidos

## 2. Actividades realizadas en el marco del proyecto:

### 2.1 Síntesis de compuestos de coordinación polinucleares:

Se realizaron las síntesis propuestas mediante cuatro grandes vías que se detallarán a continuación, variando proporción y orden de agregado de reactivos, uso o no uso de una base orgánica y método de cristalización. Como centros de coordinación se escogieron los cationes metálicos Ni(II), Co(II) y Mn(II). Como ligando principal la dipiridilcetona ((py)<sub>2</sub>CO) y como secundarios (auxiliares) el picolinato (pic), el 5-bromopicolinato (bpic) y la carboxipirazina (cpyz). Se trabajó con la base orgánica trietilamina.

- Vía I: En un solvente de la forma R-OH (donde R- puede ser H-, CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-) se disuelve la sal del metal de interés. Se disuelven además los ligandos principal y auxiliar. Opcionalmente se agrega base orgánica que favorece la solvólisis del dpk y un contraión (BF<sub>4</sub><sup>-</sup> o NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) que dará estabilidad al compuesto de coordinación catiónico de interés. La solución se deja reposar hasta aparición de cristales.
- Vía II: Forma de síntesis análoga a la anterior utilizando Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y como contraión tetrafenilborato (BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>). En este caso se obtiene un precipitado que se filtra y se disuelve en otro solvente (CH<sub>3</sub>CN). Esta nueva solución se deja reposar, sellada, hasta la aparición de cristales
- Vía III: para síntesis de compuestos heteronucleares se procede análogamente a la vía II, esta vez se parte en la misma experiencia disolviendo dos sales de metales diferentes (Ni/Co, Ni/Mn, etc.) simultáneamente en el solvente R-OH. Al agregado del contraión tetrafenilborato se obtiene un precipitado que se disuelve en el solvente de cristalización y dicha solución se deja reposar.
- Vía IV: El procedimiento es similar al de la vía II en el cual se obtiene un precipitado de un solo metal con el contraión BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>, pero a diferencia de la vía anterior, este precipitado se disuelve en una solución de otro metal en el solvente de cristalización, dejando reposar hasta la obtención de cristales. Se ensayaron combinaciones de metales Ni/Co, Ni/Mn, Co/Mn.

Nota: en los casos en los que la cristalización se dificultaba o la velocidad de cristalización implicaba una calidad pobre de cristales se recurrió al uso de dimetilformamida como solvente para disolver el precipitado y sobre el mismo se difundió lentamente isopropanol (en el cual los compuestos son insolubles)

### 2.2 Análisis vibracional FT-IR de los compuestos obtenidos:

La espectroscopía de rayos infrarrojos permitió identificar la presencia de los grupos funcionales característicos de los ligandos utilizados en las síntesis y fundamentalmente se utilizó, comparando los diferentes espectros

(característicos) de los compuestos obtenidos, para decidir si el compuesto presenta algún tipo de semejanza con otros ya sintetizados. En definitiva, proporciona información preliminar pero no termina de caracterizar un compuesto.

### 2.3 Análisis elemental de elementos livianos (C,H,N) de los compuestos obtenidos:

Se hizo uso del análisis elemental de muestras de compuestos sintetizados para comparar con las composiciones de diversos compuestos que se plantean como posibles resultados de la síntesis (en general se buscan compuestos tetranucleares). En el caso de que ya exista la resolución estructural del compuesto, constituye una herramienta que la complementa y termina de confirmar la identidad del compuesto

### 2.4 Análisis y determinación semicuantitativa de las relaciones en cantidad de átomos de Níquel, Cobalto y Manganeso mediante Espectroscopia de Emisión de Rayos X (EDX) de los compuestos obtenidos:

Esta técnica fue utilizada en el caso de síntesis mixtas (Ni/Co, Ni/Mn, etc.) a fin de comparar la composición de los cristales obtenidos respecto a las proporciones de metales utilizadas inicialmente para las síntesis.

### 2.5 Resolución estructural de cristales obtenidos mediante difracción de rayos-X:

Constituye la herramienta última para la caracterización del compuesto. De acuerdo a la disponibilidad para el uso del equipo se realizaron medidas de diferentes compuestos obtenidos, determinando si son de interés respecto a los objetivos planteados.

## 3. Modificaciones en el cronograma de trabajo:

Se han llevado a cabo todas las etapas planeadas en el cronograma y no se realizaron modificaciones del mismo.

## 4. Resultados:

Durante las experiencias realizadas se han obtenido complejos catiónicos de fórmula general  $[M_4\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OR)O\}_2L_2]^{2+}$  donde (R = H, CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), M es el catión metálico y L el ligando auxiliar.

En la síntesis de estos compuestos el ligando (py)<sub>2</sub>CO, en presencia del metal, resulta atacado por el solvente, generando los nuevos ligandos  $\{(py)_2C(OR)O\}^-$  que coordinan a dos y tres metales, lo que confiere estabilidad al core metálico tetranuclear, siendo posible aislar los compuestos como sales de diferentes aniones.

Mediante la vía I se lograron aislar y resolver la estructura de los compuestos  $[Ni_4\{(py)_2C(OH)O\}_4(cpyz)_2](NO_3)_2$  y  $[Ni_4\{(py)_2C(OH)O\}_4(cpyz)_2](NO_3)(BF_4)$

Mediante la vía II:  $[Co_4\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OEt)O\}_2(pic)_2](BPh_4)_2$

También se avanzó en el conocimiento del sistema trabajando con el precipitado obtenido en la vía II. Se apreció que las estructuras obtenidas mediante esta vía no corresponden a la del precipitado que luego se disuelve ya que este sólido es soluble en CH<sub>3</sub>CN mientras que los compuestos  $[M_4\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OR)O\}_2(L)_2](BPh_4)_2$  son insolubles en este solvente. Además esto es confirmado por el análisis elemental y la espectroscopía IR que difieren entre el precipitado y los compuestos obtenidos.

Esto parece indicar que el compuesto que forma el precipitado es por tanto lábil y puede intercambiar las posiciones metálicas, de forma que al reorganizarse la estructura se obtenga un compuesto diferente al del precipitado.

Respecto a los ensayos de síntesis de compuestos heteronucleares se puede concluir, con los resultados de la espectroscopía de rayos-X que el sistema permite obtener compuestos heterometálicos formando soluciones sólidas. Los análisis por espectroscopía IR y de contenido de C, H y N sugieren que la estructura de estos compuestos es análoga a la de los compuestos homonucleares (*core* metálico rómbico, puentes oxígeno, etc.). Sin embargo, no es posible determinar las ocupaciones de los sitios metálicos debido a la similar densidad electrónica de los metales usados y su distribución aleatoria en ellos.

Cuando la síntesis se realiza partiendo de una solución de dos metales (Vía III) se obtienen compuestos heterometálicos cuyas cantidades relativas de ambos metales dependen de la relación de partida entre ellos.

Se encuentra que los coeficientes estequiométricos de los metales en el sistema Co-Ni toman valores no enteros variables, dando cuenta de la formación de soluciones sólidas  $[(M^a)_{4-x}(M^b)_x\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OR)O\}_2(L)_2][BPh_4]_2$ , en los cuales  $x$  puede variar en forma continua entre 0 y 4. En cambio en el caso de partir de diferentes cantidades de Mn y Ni, incluso cuando Mn es mayoritario, siempre se obtiene una relación Ni<sub>3</sub>Mn en los compuestos, obtenidos.

Cuando la síntesis es por la vía IV, si el precipitado de un metal se disuelve en una solución de acetonitrilo conteniendo el segundo metal entonces cristalizan compuestos heterometálicos, cuyos coeficientes estequiométricos dependen de las cantidades usadas de ambos metales, también pudiendo variar en forma continua.

##### **5. Difusión de resultados:**

Los resultados obtenidos hasta la fecha del evento (Noviembre 2015) fueron presentados en el ENAQUI 2015 bajo la modalidad de exposición de póster.

##### **6. Dificultades en el desarrollo del proyecto:**

Afortunadamente no se presentaron mayores dificultades durante la realización del proyecto. La disponibilidad del difractómetro de rayos-X fue la única limitante para obtener la caracterización de todos los compuestos obtenidos; pese a esto los objetivos planteados se cumplieron satisfactoriamente.

##### **7. Comentario:**

La experiencia adquirida a partir de este proyecto es de alto valor para los estudiantes, como primera aproximación a la investigación.

8. **Resumen publicable:**

**Síntesis de compuestos de coordinación polinucleares a partir del ligando  
dipiridilcetona**

**Facultad de Química**

**Magalí Collesel; Marcos Figares; Ramiro Tomasina**

**Ricardo González**

El posible uso de los compuestos de coordinación polinucleares discretos como modelos de metaloproteínas, así como su potencial aplicación en catálisis, en espintrónica y en dispositivos magnéticos, ópticos o electrónicos ha estimulado la realización de estudios de correlación entre estructura y propiedades químicas y físicas en estos compuestos.

En este marco se planteó como objetivo para este trabajo experimental la síntesis y caracterización estructural de nuevos compuestos de coordinación tetranucleares de los iones metálicos Ni(II), Co(II) y Mn(II). Se utilizaron los ligandos di-2-piridilcetona ((py)<sub>2</sub>CO) y los ligandos auxiliares ácido 2-piridincarboxílico (Hpic), ácido 5-bromo-2-piridincarboxílico (Hbpic) y ácido 2-pirazincarboxílico (Hpyzc).

Cambios en los solventes del medio de reacción, en los ligandos y en las proporciones de los reactivos fueron las variables de estudio.

De esta forma se obtuvieron y caracterizaron por difracción de rayos-X complejos catiónicos de fórmula general  $[M_4\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OR)O\}_2L_2]^{2+}$  siendo R = H, CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, donde M = Ni, Co, Mn, utilizando aniones nitrato, tetrafluorborato y tetrafenilborato. También se sintetizaron análogos mixtos conteniendo mezclas Co/Ni y Ni/Mn en proporciones variables.

Esta familia de compuestos conforma una plataforma para el estudio de propiedades magnéticas y establecer su correlación con la estructura en una futura etapa de este trabajo.



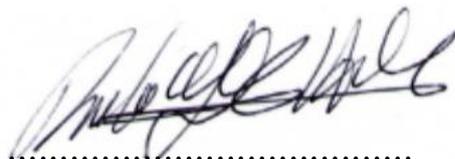
.....  
FIRMA DEL ESTUDIANTE RESPONSABLE

Justificación de gastos: No se realizó compra de equipos o bibliografía con los fondos proporcionados al proyecto. Los mismos fueron utilizados para compra de reactivos, solventes y material de laboratorio.

**Comentarios del docente orientador:**

El equipo tuvo un muy buen desempeño, lo cual se hace evidente en los resultados obtenidos. Los integrantes se esforzaron en busca de sacar adelante el trabajo. Para eso dedicaron tiempo a las actividades de laboratorio a pesar de estar cursando varias asignaturas; y también mostraron mucho interés, lo cual es fundamental para llevar adelante un trabajo de investigación. En todo el período de trabajo han adquirido experiencia de trabajo con nuevas técnicas de síntesis y análisis, las cuales utilizaron con criterio.

Por otra parte, el informe representa (en forma sucinta) lo más destacado de los resultados obtenidos, los cuales se pueden considerar buenos y que cumplen con el objetivo planteado. El resumen está adecuadamente presentado.



.....  
FIRMA DEL DOCENTE ORIENTADOR