

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO SOBRE COMPUESTOS DE COORDINACION

TETRACOORDINADOS DE Co (II) y Ni (II).

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O
P R E S E N T A N

HUGO OCTAVIO HEREDIA VELASCO
MARIA GUADALUPE PERDIZ MARTINEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

INDICE GENERAL.

	Pág.
ABREVIATURAS	1
CAPITULO I.	
Introducción	4
CAPITULO II.	
Antecedentes.	
2.0 Química de los elementos de transición.	6
2.1 Cobalto	6
2.2 Niquel	7
2.3 Compuestos de Coordinación.	
2.3.1. Compuestos de Cobalto	7
2.3.2. Compuestos de Niquel	11
2.4 Compuestos Tetradentados.	
2.4.1. Compuestos tetradentados acíclicos.	14
2.4.2. Compuestos tetradentados cíclicos.	19
2.5 Métodos para la preparación de Macrociclos.	23
2.6 Generalidades de los compuestos bajo estudio.	
2.6.1. N,N'-etilenbis(acetilacetoni- minato). Acen.	28

	Pág.
2.6.2. N,N'-etilenbis(acetilaceto- niminato) Niquel (II). Ni(acen).	29
2.6.3. N,N'-etilenbis(acetilaceto- niminato) Cobalto (II). Co(acen).	30
2.6.4. Yoduro de 5,7,12,14-tetrame- til 1,4,8,11,-tetraazaciclo- tetradeca-4,11-dien-N ¹ ,N ⁴ ,N ⁸ N ¹¹ . Enacen.	32
2.6.5. Estudios afines.	32
2.6.6. Metas de este trabajo.	41

CAPITULO III.

Discusión y Resultados.

3.1 Acen.	44
3.2 Ni(acen).	48
3.3 Co(acen).	68
3.4 Enacen.	75

CAPITULO IV.

Parte experimental.

4.1 Acen.	78
4.2 Ni(acen).	79
4.3 Co(acen).	80
4.4 Enacen.	81
4.5 Ni(enacen).	82

CAPITULO V.	Pág.
Conclusiones.	86
CAPITULO VI.	
Bibliografía.	88

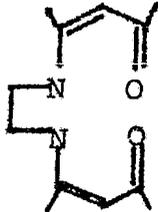
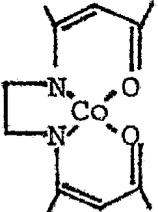
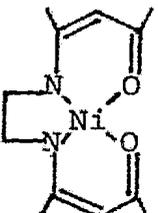
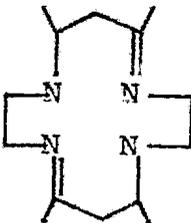
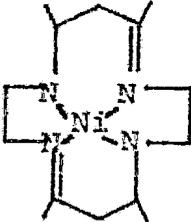
INDICE DE FIGURAS.

	Pág.
2.6.1. Equilibrio tautomérico del acen.	29
2.6.2. Esquema del M(acen).	30
2.6.5.1 Aducto Co(acen)-O ₂ .	35
3.1.1. Termograma acen.	45
3.1.2. I.R. acen.	47
3.1.3. R.M.N. acen.	49
3.1.4. U.V. acen.	50
3.2.1. Termograma Ni(acen).	52
3.2.2. I.R. Ni(acen).	54
3.2.3. R.M.N. Ni(acen).	55
3.2.4. Visible Ni(acen).	57
3.2.5. U.V. Ni(acen).	58
3.3.1. I.R. Co(acen).	71
3.3.2. Termograma Co(acen).	72
3.3.3. U.V. Co(acen).	73
3.4.1. I.R. (enacen).	77

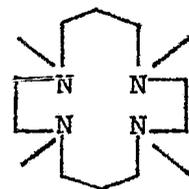
INDICE DE TABLAS.

	Pág.
2.3.1. Estados de Oxidación y Estereoquímica Cobalto (II).	8
2.3.2. Estados de Oxidación y Estereoquímica Niquel (II).	11
2.6.1. Principales métodos con los que se sigue el estudio de los iones metálicos.	43
3.2.1. Pruebas de solubilidad Ni(acen).	51
3.2.2. Valores de Absorbancia al tiempo cero minutos para los diferentes disolventes Ni(acen).	60
3.2.3. Valores de Absorbancia a dos longitudes de onda: 353 y 369 nm. Ni(acen).	63
3.2.4. Valores de Absorbancia a una longitud de onda: 566 nm. Ni(acen).	63
3.3.1. Pruebas de solubilidad Co(acen).	69
3.4.1. Análisis elemental del Yoduro de etilendiamina.	76

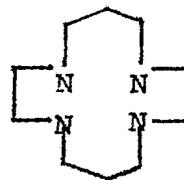
ABREVIATURAS.

acen	N,N'-etilenbis(acetilacetoiniminato).	
Co(acen)	N,N'-etilenbis(acetilacetoiniminato) Cobalto (II).	
Ni(acen)	N,N'-etilenbis(acetilacetoiniminato) Niquel (II).	
enacen	Yoduro de 5,7,12,14-tetrametil-1,4,8,11,-tetraazaciclotetradeca-4,11-dien-N ¹ , N ⁴ , N ⁸ , N ¹¹ .	
Ni(enacen)	Yoduro de 5,7,12,14-tetrametil-1,4,8,11,-tetraazaciclotetradeca-4,11-dien-N ¹ , N ⁴ , N ⁸ , N ¹¹ Niquel (II).	

TMC 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,
11,-tetraazaciclotetradeca
no.



cyclam 1,4,8,11-tetraazaciclote-
tradecano.



I.R. Infrarrojo.
R.M.N. Resonancia Magnética Nuclear.
U.V. Ultravioleta.
Vis. Visible.
TGA Análisis Térmico Gravimétrico.
T.A. Temperatura Ambiente.
en Etilendiamina.
AcAc Acetil Acetona.
L Ligante.
Py Piridina.
DMSO Dimetil Sulfóxido.
DMF Dimetil Formamida.
Et-O-Et Eter Etilico.
MeOH Metanol.
EtOH Etanol,
Pφ₃ Trifenil Fosfina.
A Absorbancia.

P.f. Punto de fusión.
P.e. Punto de ebullición.
Pc Pirámide Cuadrada.
Bpt Bipirámide triangular.
MB Magnetones de Bohr.

I. INTRODUCCION.

El estudio de la composición y estructura de los compuestos de coordinación, ha permitido conocer más a fondo el comportamiento de los iones metálicos de los elementos de transición. Cuando éstos se encuentran unidos, en especial a ligantes de tipo orgánico, adquieren un interés especial, pues además de sus aplicaciones prácticas que se desarrollan día a día con mayor intensidad, tienen gran significación para la interpretación de fenómenos biológicos.

En particular los complejos derivados de bases de Schiff han ocupado un papel muy importante en el desarrollo de la química de coordinación. Esta situación se ha manifestado por el gran número de publicaciones que se han producido acerca de ellas y que van desde el punto de vista sintético hasta estudios bioquímicamente relevantes sobre estos complejos, en particular se ha comprobado que algunos de ellos son capaces de combinarse de manera reversible con el oxígeno molecular, tomándolos como compuestos modelo para comprender las bases de acarreo de oxígeno en sistemas biológicos. Tales compuestos sintéticos poseen esta característica debido a que tienen como ligantes bases de Schiff tetradentadas (42).

Por otra parte, los compuestos con ligantes macrocíclicos sintéticos del tipo tetraaza han recibido mucha atención como modelos biológicos (45).

Existen técnicas instrumentales apropiadas que nos ayudan a establecer geometrías, estereoquímica, comportamiento en solución, etc. lo cual es de gran importancia, - pues gracias a ésto se han desarrollado nuevas técnicas -- tanto en el campo científico como en el industrial.

En este trabajo se pretende realizar un estudio sobre compuestos de Niquel (II) y Cobalto (II) con bases de --- Schiff tetradentadas y observar su comportamiento frente a una serie de disolventes, para averiguar si existe o no -- coordinación por parte de los mismos con el complejo y después hacer reaccionar a dichos compuestos frente a varios ligantes sencillos del tipo OH^- , SCN^- , Py, anilina, entre otros.

II. ANTECEDENTES .

2.0 Química de los elementos de transición.

Los elementos de transición poseen entre otras, las - características químicas y físicas siguientes:

Estados de oxidación variables.

Formación de complejos.

Compuestos coloridos.

Propiedades magnéticas.

Naturaleza metálica.

Actividad catalítica.

De acuerdo con lo anterior, se describirán brevemente las características más importantes de los metales bajo estudio, Cobalto y Niquel.

2.1. Cobalto^(25,46)

El Cobalto, Co, número atómico 27, peso atómico 59, - es un elemento del cuarto período y grupo octavo del sistema periódico, situado entre el hierro y el níquel, presentando un sólo isótopo,

El Cobalto es un metal duro, de color blanco pero con cierto tono rosado (p.f. 1493°C, p.e. 3100°C). Es ferromagnético con una temperatura Curie de 1121°C. Se disuelve ligeramente en ácidos minerales diluidos, siendo poco reactivo. No es atacado por los álcalis en solución o fun

didados; se combina con el cloro, bromo y el yodo cuando se calienta en contacto con ellos. No se combina directamente con el hidrógeno o nitrógeno. El metal reacciona con carbón, fósforo y azufre bajo calentamiento. También es atacado por el oxígeno atmosférico y por el vapor de agua, a elevadas temperaturas, produciendo CoO .

2.2. Niquel ^(25,46)

El Niquel, Ni, número atómico 28, peso atómico 58.69, sigue al hierro y al cobalto en la primera triada del grupo octavo y precede al cobre en el sistema periódico de los elementos. Los isótopos estables del niquel, en orden de abundancia, tienen los pesos atómicos 58, 60, 62, 64 y 64.

El Ni es un metal blanco, con conductividades eléctricas y térmicas altas, P.f. 1452°C . Es muy resistente al ataque del aire o agua a temperaturas ordinarias. Es también ferromagnético. El metal es moderadamente electropositivo: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ni}$ $E^{\circ} = -0.24 \text{ V}$. y se disuelve rápidamente en ácidos minerales diluidos.

2.3. Compuestos de Coordinación.

2.3.1. Compuestos de Cobalto.

El Co (II) forma numerosos complejos, siendo la mayoría octaédricos o tetraédricos. Se conocen algunas especies pentacoordinadas y cuadradas (25).

Tabla 2.3.1.

Estados de Oxidación y Estereoquímica.

Edo. Ox.	No. de Coord.	Geometría	Ejemplos
Co ^{II} , d ⁷	2	Lineal	Co(N(SiMe ₃) ₂) ₂
	4 ^a	Tetraédrica	(CoCl ₄) ²⁻
	5	Bpt	(Co(Me ₆ tren)Br) ⁺
	5	Pc	(Co(CN) ₅) ³⁻
	6 ^a	Octaédrica	{Co(NH ₃) ₆ } ²⁺
	8	Dodecaédral	(Ph ₄ As) ₂ (Co(NO ₃) ₄)
Co ^{III} , d ⁶	4	Tetraédrica	12-heteropolitungs teno.
	5	Pc	Cl(Co(NCS)(NH ₃) ₄)
	6 ^a	Octaédrica	(Coen ₂ Cl ₂) ⁺

a) Estados más comunes.

Existen más complejos tetraédricos de Co (II) que de cualquier otro ión metálico de transición. Esto está de acuerdo con el hecho de que para un ión d⁷, las energías de estabilización del campo ligante desfavorecen la configurau

ción tetraédrica en relación con la octaédrica. Debe tomarse en cuenta que este argumento es válido únicamente cuando se compara el comportamiento de un ión metálico con respecto a otro, pero no para asegurar la estabilidad absoluta de las configuraciones para cualquier ión en particular ⁽²⁵⁾.

Los complejos tetraédricos del tipo $(CoX_4)^{2-}$ se forman generalmente con ligantes aniónicos monodentados tales como Cl^- , SCN^- , OH^- , etc. mientras que los del tipo CoL_2X_2 se forman con una combinación de dos de estos ligantes y otros dos neutros.

Los complejos planos se forman con varios monoaniones bidentados tales como dimetilglioximato, aminooxalato, etc. Varios ligantes bidentados neutros como la etilendiamina, forman complejos de este tipo. Con ligantes tetradentados como el ión bis(salicilaldehídoetilendiiminato) y porfirinas, se obtienen siempre complejos planos ⁽⁴²⁾.

Existen complejos tetraédricos y octaédricos de alto spin que se diferencian por su color, espectro visible y sus propiedades magnéticas. Se tiene por ejemplo que los complejos octaédricos son comunmente rojos pálidos o púrpuras, mientras que los tetraédricos son de un azul intenso. Sus momentos magnéticos se encuentran entre 4.7 y 5.2 MB a T.A. para los octaédricos y para los tetraédricos alrededor de 3.89 MB.

Por otro lado también existen complejos octaédricos de

bajo spin (campo fuerte) que son raros y por lo mismo no han sido caracterizados estructuralmente. Por lo que respecta a los complejos cuadrados, todos son de bajo spin con momentos magnéticos entre 2.2 y 2.7 MB a 300°C.

La interacción de los complejos de Co (II) en solución con oxígeno molecular ha sido tema de un intenso estudio. - Bajo ciertas condiciones ocurre la oxidación a Co (III). En ausencia de carbón u otro catalizador, o por la selección de un ligante específico, las especies intermedias peroxo y superoxo pueden aislarse ^(3,7,25,84). Algunos de estos complejos son acarreadores reversibles de O₂ ^(6,45) y han sido estudiados intensivamente debido a su utilidad potencial y como modelos para el estudio de sistemas naturales de transporte de oxígeno. Con ligantes polifuncionales se obtiene un comportamiento diferente, pudiendo tenerse: (a) oxidación de Co (II) a Co (III), (b) formación de aductos de oxígeno mononucleares, o (c) oxidación del ligante en el caso de ser macrocíclico. El mejor estudio se ha hecho con complejos de bases de Schiff tal como el Co(acen), el cual, en solución de Py, DMF o disolventes similares, captura oxígeno. La oxigenación de otros complejos de este tipo y de aminoácidos ha sido también estudiada.

Desde el descubrimiento de la Vitamina B₁₂ ^(4,8) y la existencia en la naturaleza de enlaces Co-C, se han estudiado mucho los sistemas "modelo". Estos han sido principalmente complejos de dimetil y otras alcoximas (llamadas cobaloximas) complejos de bases de Schiff y ligandos macrocíclicos.

2.3.2. Compuestos de Niquel.

El Ni (II) forma un gran número de complejos con números de coordinación 4, 5 y 6, presentando diversos tipos de estructuras, octaédrica, bipirámide trigonal, pirámide cuadrada, tetraédrica y cuadrada.

Tabla 2.3.2.

Estados de Oxidación y Estereoquímica.

Edo. Ox.	No. de Coord.	Geometría	Ejemplos
Ni ^{II} , d ⁸	4 ^a	Cuadrado	(Ni(CN) ₄) ²⁻
	4 ^a	Tetraédrica	(Ni(Cl) ₄) ²⁻
	5	Pc	(Ni ₂ Cl ₈) ⁴⁻
	5	Bpt	(Ni(CN) ₅) ³⁻
	6 ^a	Octaédrica	(Ni(bipi) ₃) ²⁺
	6	Prisma Trigonal	NiAs

a) Estado más común.

Los complejos octaédricos de Ni (II) se forman con un considerable número de ligantes neutros, especialmente aminas, los cuales desplazan todas o algunas de las moléculas de agua presentes en el ión octaédrico (Ni(H₂O)₆)²⁺, formando complejos cis o trans del tipo (Ni(H₂O)₂(NH₃)₄)(NO₃)₂

por ejemplo. Por medio del estudio del comportamiento magnético de estas especies, se ha demostrado ⁽²⁵⁾ que todos poseen un par de electrones desapareados, los momentos magnéticos se encuentran entre 2.9 y 3.4 MB, dependiendo de la magnitud de la contribución orbital.

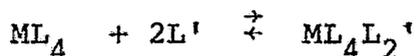
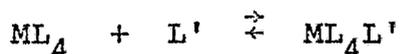
Los complejos tetraédricos son aquellos del tipo NiL_2X_2 , Ni(L-L)_2 , etc. Cuando están presentes sustituyentes pequeños, se forman complejos planos o cercanos a la planaridad. El término tetraédrico es algunas veces mal empleado, ya que no implica un tetraedro regular y, puesto que todas las especies tetraédricas son paramagnéticas con dos electrones desapareados, debería llamárseles simplemente paramagnéticos en lugar de tetraédricos. Estos complejos son generalmente de un color fuerte y tienden a ser azules o verdes, teniendo bandas de absorción en el visible. Su momento magnético es alrededor de 4.2 MB a temperatura ambiente para los que presentan ligeras distorsiones.

Para tetraedros regulares, los complejos tienen momentos entre 3.5 y 4.0 MB; para los más distorsionados, los momentos se encuentran entre 3.0 y 3.5 MB (mismo rango que para los complejos hexacoordinados). Por lo que respecta a los complejos planos, una gran parte de los compuestos tetra-coordinados de Ni (II) prefieren esta geometría; tales compuestos son invariablemente diamagnéticos. Frecuen

temente son rojos, amarillos o cafés, teniendo una banda de absorción de intensidad media ($\epsilon \approx 60$) en el rango entre 450-600 nm.

Los complejos de níquel presentan algunas anomalías como las siguientes:

1. Para cualquier complejo cuadrado del tipo NiL_4 , existe el siguiente equilibrio con la adición de ligantes L' :

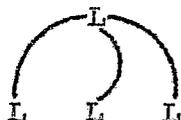


en el caso de que $L=L'=CN$, solamente se forman las especies penta-coordinadas.

2. En muchos casos los complejos tetra-coordinados se asocian o polimerizan, para dar especies en las cuales el ión Ni cambia a penta- o hexa-coordinado.
3. Equilibrio cuadrado-tetraédrico e isomorfismo. Se ha mencionado la posibilidad de que un complejo en un momento dado pueda ser cuadrado o tetraédrico, dependiendo de los ligantes. En algunos casos es posible aislar dos formas cristalinas de un compuesto, una amarilla o roja, diamagnética, y otra verde o azul con un par de electrones desapareados.

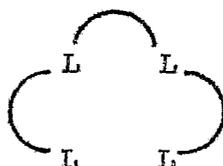
2.4. Compuestos Tetradentados.

Los principales tipos de ligantes tetradentados son ilustrados a continuación ⁽⁷⁶⁾:



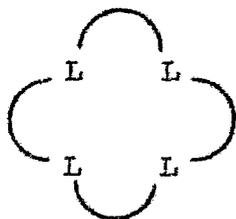
(I)

Tripodo



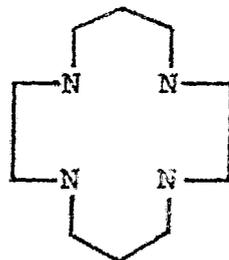
(II)

Cadena Abierta



(III)

Cadena Cerrada o
Macrociclo.



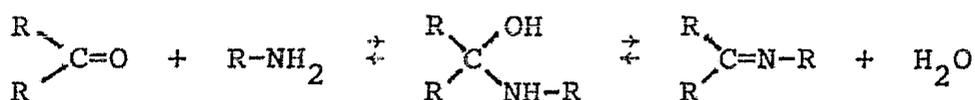
(IV)

Macrociclo estructura
sistema anular sencillo

2.4.1. Compuestos tetradentados acíclicos.

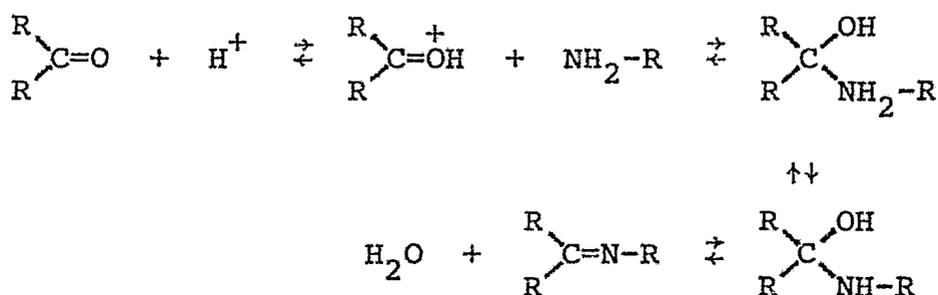
Las bases de Schiff son compuestos orgánicos formados por la reacción entre una amina primaria con un aldehído o con un cetona, mediante una reacción de condensación (re-

versible)



Si la amina utilizada es amoniaco, se forman productos poliméricos, pero no bases de Schiff.

La reacción se puede catalizar con ácidos:



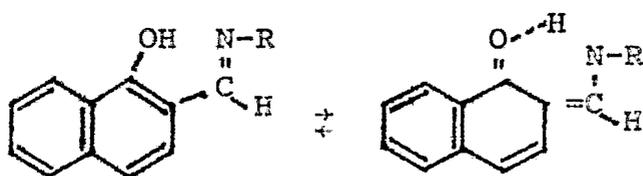
Pero la concentración del ácido debe ser tal, que la amina no se protone por completo pues en este caso perderá nucleofilia y dificultaría el ataque al carbonilo. Para evitar lo anterior, se usan ácidos débiles como catalizadores, los cuales bloquean sólo pequeñas cantidades de nucleófilo.

Las bases de Schiff derivadas de aminas alifáticas -- son inestables y difíciles de aislar, debido a su susceptibilidad a la hidrólisis ácida ⁽⁶⁶⁾, siendo las β-cetoiminas del tipo $\text{RCOCH}_2\text{C}(\text{R}')=\text{NR}''$ menos susceptibles a esta reacción. La presencia de iones metálicos cambia la velocidad de hidrólisis de dichos compuestos. Por lo que concierne a las aminas aromáticas, éstas se aislan fácilmente

y, debido a la conjugación del grupo azometino (C=N) con el núcleo aromático, son más estables.

La estabilidad del grupo azometino está influenciada por efectos inductivos y en el caso de bases de Schiff aromáticas, por la sustitución en los núcleos aromáticos. En general, sustituyentes que atraen electrones hacen más inestable al grupo azometino, mientras que sustituyentes que meten electrones estabilizan la unión C=N.

Hay otros factores que hacen estables a determinadas bases de este tipo, como en el caso de los derivados del salicilaldehído y del 1-hidroxi-2-naftaldehído, en los cuales existe un tautomerismo fenol-imina-ceto-amina.



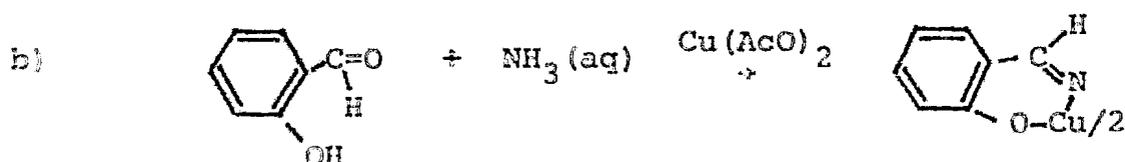
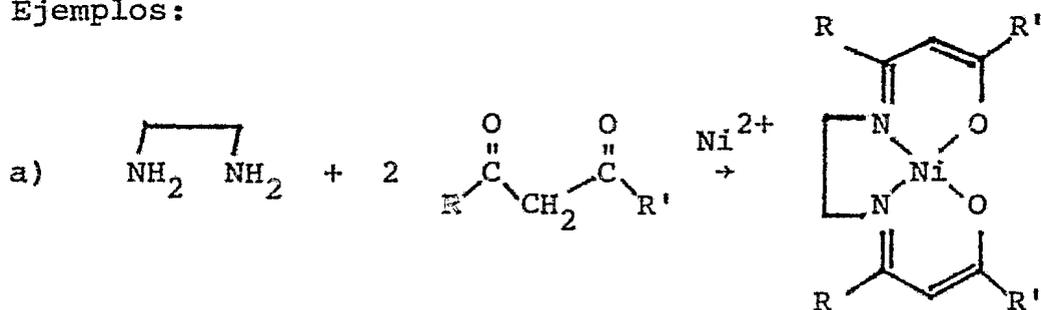
Cuando R es aromático, el equilibrio está desplazado hacia la forma fenol-imina. Por otra parte, podemos observar que hay puentes de hidrógeno intramoleculares, lo cual hace más estable aún a la amina.

Sin embargo, no sólo a partir de la reacción entre un carbonilo y una amina se pueden obtener las bases, también a partir de: dietil cetales y aminas primarias, fenilacetaldoximas, acetilacetona y aminas primarias, etc.

Cabe hacer notar que existen una serie de reacciones biológicamente importantes, como son la aminación, la transaminación y la desaminación que implican la formación de bases de Schiff como intermediarios (C=N-R) y tales reacciones frecuentemente implican coordinación de estos grupos con iones metálicos.

Muchas de las bases de Schiff son difíciles de formar en las condiciones de reacción usuales ⁽⁵³⁾, por lo que su producción se realiza empleando como catalizadores iones metálicos (elementos de transición), los cuales se combinan con los reactivos de tal manera que promueven su unión para dar bases de Schiff.

Ejemplos:



En general las bases de Schiff pueden funcionar como ligantes de coordinación si, por ejemplo, tienen grupos --

funcionales cercanos al nitrógeno, que puedan actuar sobre un ión metálico y que donen electrones, además, si se forma un quelato, el complejo aumentará en estabilidad.

Los ligantes de bases de Schiff ⁽²⁵⁾ son muy diversos y generalmente contienen N u O como átomos donadores, sin embargo, los más conocidos son los que poseen N como átomo donador. No debe olvidarse que también existen con S, P y otros como átomos donadores. Hay bases de Schiff que pueden actuar como ligantes bifuncionales (dos grupos OH), tetradentados (2N, 2O). Otros pueden ser mono-, bi-, o tetrafuncionales y pueden tener un número de átomos donadores de 6 o más con varias combinaciones de los mismos.

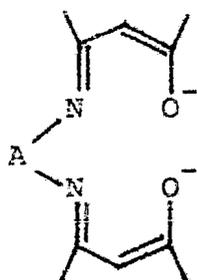
A los ligantes se les pueden introducir en la estructura diversos sustituyentes, si se les prepara a partir de las aminas y/o las cetonas correspondientes. Estos sustituyentes pueden alterar las propiedades electrónicas de los quelatos metálicos y sus solubilidades ⁽²⁶⁾. En general, los complejos con bases de Schiff son menos conjugados que los de porfirinas.

Finalmente mencionaremos algunas características generales de estas bases; comunmente son conocidas por sus abreviaturas nemotécnicas. Las abreviaturas son una combinación de los precursores amino y cetónico. Por ejemplo, al N,N'-etilenbis(acetilacetoniminato) se le conoce como -

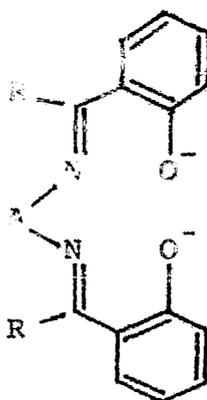
acer, a la N,N'-bis(salicíden)etilenediimina se le conoce como salen, etc. Cuando existen sustituyentes en la base de Schiff, al nombre nemotécnico se le antepone el del sustituyente.

Los ligantes tetradentados proporcionan un alto grado de planaridad a los quelatos metálicos. Los quelatantes - como el acen permiten cierta distorsión con respecto a la planaridad, pero los del tipo salen, en los que existen anillos arenéticos, se incrementa la propensión a la planaridad (37).

Si en las siguientes estructuras, A es corta, o si el quelato es rígido, el complejo metal-base de Schiff tendrá una estructura cuadrada o de pirámide cuadrada.



tipo acen



tipo salen

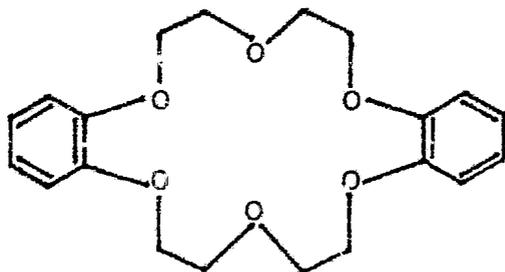
2.4.2. Compuestos Tetradentados Cíclicos.

La química de los ligantes macrocíclicos, su síntesis y sus complejos, ha sido muy estudiada por las particularide

dades estructurales, que les confieren a éste tipo de compuestos las características necesarias para jugar un papel importante en los sistemas vivientes ⁽¹²⁾. Es por esta razón y muchas más, que a continuación se tratará de dar un panorama un poco más amplio, pero general, de las características más importantes de tales compuestos.

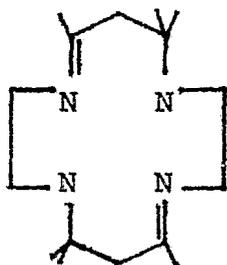
Primeramente se mencionará que los ligantes sintéticos macrocíclicos han sido divididos en dos grandes grupos, por la naturaleza de los átomos que involucra en el anillo a saber:

1. Poliéteres cíclicos tipo "corona" ⁽⁵⁵⁾:

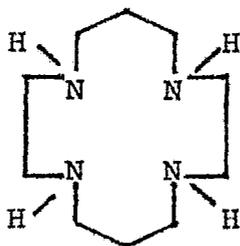


Los ligantes de esta categoría han recibido mucha atención dado su comportamiento poco usual frente a algunos iones metálicos no transicionales ⁽⁷⁸⁾. Pocos estudios -- que involucren iones metálicos de transición han sido reportados ⁽²³⁾, siendo evidente que los poliéteres muestran una tendencia limitada a formar complejos estables con estos iones ⁽⁸⁴⁾.

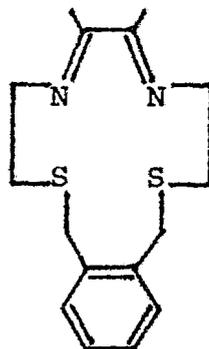
2. Dentro de la segunda categoría de ligantes macrocíclicos se pueden incorporar los sistemas que contienen átomos donadores diferentes de oxígeno. Algunos ejemplos típicos son mostrados a continuación:



(I)



(II)

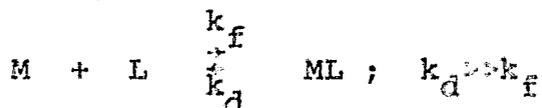


(III)

El ligante (I) ^(27, 28, 83) fué reportado por Curtis en 1960. Subsecuentemente un gran número de macrociclos sintéticos y sus complejos con metales de transición -- han sido investigados ^(16, 23, 54).

Por otro lado los ligantes macrocíclicos presentan -- las siguientes propiedades ⁽²⁵⁾:

- Presentan una estabilidad muy alta, ya que de acuerdo al equilibrio:



los complejos macrocíclicos tardan mucho tiempo en formarse, pero su disociación tarda aún más, aumentando el valor de la constante de equilibrio del complejo.

- Pueden estabilizar altos estados de oxidación, que no son normalmente encontrados en algunos metales de transición como Cu (III) y Ni (III).
- Son termodinámicamente estables.

Además de las ya mencionadas, cabría señalar algunas otras características y propiedades ⁽¹²⁾, las cuales complementan a las anteriores y las amplían:

- La extensión de la conjugación puede facilitar el contacto electrónico entre el ión metálico y su alrededor.
- Las posiciones por encima y por debajo del plano del ión metálico y macrociclo pueden ser potencialmente - puntos de coordinación.
- Los grupos enlazados arriba y abajo del plano pueden labilizar o inhibir la sustitución, dependiendo de -- sus relaciones con el ión metálico ⁽²⁰⁾.
- Para un ión metálico dado, la labilidad de los ligantes extraplanares puede variar como función del estado de oxidación.
- La configuración electrónica (alto spin o bajo spin) del ión metálico puede variar como función del estado de oxidación y la naturaleza de los ligantes extraplanares.

- Los procesos de oxido-reducción pueden involucrar sustituciones en las posiciones extraplanares del ión metálico.

Porfirinas. Son compuestos macrocíclicos que contienen cuatro anillos pirrólicos, que pueden estar sustituidos y los cuales se encuentran unidos por átomos de carbono con hibridación sp^2 , lo que da un carácter plano al anillo.

Las porfirinas pueden dividirse en dos clases, las porfirinas "naturales", que se derivan directamente o por modificación de complejos metaloporfirínicos existentes en la naturaleza y la segunda clase, las que se obtienen por vía totalmente sintética. En estudios de modelos de sistemas naturales, los empleados con mayor frecuencia son los complejos de Co y Fe con porfirinas sintéticas derivadas de la octaetilporfirina.

2.5. Métodos para la Preparación de Macrociclos.

El desarrollo de la química basada en las funciones de los iones metálicos en sistemas naturales, contribuye no tan solo al campo de la bioquímica, sino que también provee nueva información en el área básica de la química inorgánica.

En la década pasada se desarrolló un gran interés en sintetizar ligandos multidentados y sus complejos con iones metálicos.

Durante muchos años los bajos rendimientos en la síntesis de estos macrociclos los hizo prácticamente inaccesibles, debido a los innumerables productos de reacción y a la necesaria utilización de grandes volúmenes de disolventes requeridos para diluir y minimizar la polimerización. Por este motivo se ha diseñado la utilización de iones metálicos para controlar el curso estérico de las reacciones y producir los ligandos del tipo macrocíclico. Con este desarrollo se ha visto que el ión metálico sirve para formar u organizar el curso de las reacciones de complejos. A tales procesos se les conoce como reacciones de hormado.

Uno de los primeros ejemplos de sales metálicas que facilitaron la formación de un macrociclo fué la condensación de o-ftalonitrilo consigo mismo, para dar complejos metálicos de ftalocianinas, a partir de las cuales el ligante libre es fácilmente desplazado ⁽⁵³⁾.

El papel del ión metálico, desde el punto de vista de promotor de la ciclización no había sido bien entendido en sus inicios, sino hasta que más tarde Hurley y Col. ⁽⁴⁷⁾ aislaron una serie de intermediarios de la reacción entre 1,3-diiminoisoindolefina y cloruro de níquel.

Más tarde Busch y Col. ⁽¹⁸⁾ desarrollaron la utilización de iones metálicos en la síntesis de macrociclos.

Los efectos de la síntesis de hormado han sido ilustrados por reacciones de bases de Schiff llevadas a cabo - en presencia de iones metálicos. Por otro lado, se conocen casos en los cuales el ión metálico sirve para estabilizar a los ligantes del tipo de α -diiminas ⁽⁵³⁾. También es bien conocido que se obtienen relativamente altos rendimientos de complejos con bases de Schiff al adicionar pequeñas cantidades de $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni}$ después que se ha iniciado la reacción de condensación entre α -dicetonas y β -mercaptoetilaminas ^(10, 11).

En cuanto a los macrociclos con átomos de nitrógeno - como donadores, la reacción de autocondensación de o-amino benzaldehído ha sido probablemente la más estudiada. En ausencia de iones metálicos la reacción procede lentamente para dar una mezcla de productos. Investigaciones posteriores de la autocondensación de o-amino benzaldehído en presencia de sales de Ni (II) muestran una mezcla de compuestos con estructura cuadrada alrededor del níquel ^(10, 32, 70, 71).

En general, la naturaleza de los complejos depende de las preferencias que sobre la geometría de coordinación presenta el ión metálico. Por ejemplo, la autocondensación

de o-aminobenzaldehído en presencia de sales de Cu (II) dá únicamente complejos con geometría cuadrada, mientras que la misma reacción efectuada con sales de Co (II) produce - complejos octaédricos.

La síntesis de hormado no es la única alternativa que se tiene para la elaboración de esta clase de productos. A continuación se citarán algunas técnicas alternativas⁽⁴²⁾.

1. Adición de un ión metálico a una solución básica de ligante. De acuerdo a este procedimiento el ligante es disuelto en agua, alcohol o alcohol acuoso; u na vez disuelto, la solución se hace básica añadiendo acetatos, hidróxidos o amoniaco. Este método se limita a formar ciertos complejos que son relativamente estables a la hidrólisis, como los complejos tetradentados de Cu (II) y Ni (II) ^(1, 58, 74).
2. Reacción del ligante con una suspensión de hidróxido del metal. El hidróxido de un metal de transición es refluado en una solución de acetona que -- contiene al ligante. La adición de agua a la solución anterior, previamente filtrada, ocasiona la -- precipitación del complejo. Este método ha sido utilizado para formar complejos tetradentados de Co (II), Ni (II) y Cu (II) ^(39, 58).
3. Reacción de quelación no acuosa de una sal anhidra

del metal y ligante con un disolvente no acuoso, en presencia de una base fuerte ⁽⁷⁵⁾. Este método fué desarrollado por Collman y Kittleman ⁽²⁴⁾ para preparar complejos de Cr (III) del tipo $\text{Cr}(\text{R-AA})_3$, donde R puede ser una serie de grupos aromáticos. Utilizan t-butóxido de potasio como base fuerte disuelta en t-butanol. Más tarde el procedimiento fué modificado por Everett y Holm ⁽⁴¹⁾ para preparar una serie de complejos de Ni (II).

En general, el procedimiento requiere del uso de una base fuerte como t-butóxido, para remover los -- protones débilmente ácidos de la β -cetoamina.

4. Reacciones de intercambio de ligante. De acuerdo a este procedimiento el complejo metálico del tipo -- $\text{M}(\text{H-AA})_2$, es reflujado en un disolvente apropiado - en presencia de β -cetoaminas libres. Si el equilibrio es favorable, el intercambio del ligante puede ocurrir, resultando el complejo deseado. Algunos - ligantes tetradentados han sido preparados por éste método ^(65, 76).

Como puede observarse, las posibilidades asequibles para la síntesis de esta clase de compuestos son muchas y muy variadas. Además de lo anterior existe una serie de técnicas que permiten generar una gran variedad de productos di-

ferentes a los anteriores por medio de la hidrogenación o deshidrogenación de los productos ilustrados anteriormente (28, 29, 35, 67).

2.6. Generalidades de los Compuestos bajo estudio.

2.6.1. N,N'-etilenbis(acetilacetoniminato). (acen).

El acen fué preparado (63, 73) por Cambes en 1889, haciendo reaccionar dos moles de AcAc con una mol de en, eliminando dos moles de agua. Después se han preparado varios complejos (64) derivados de este ligante.

El estudio por cromatografía de gases (6) y termogravimetría, muestran que el acen es un ligante volátil.

Una vez formado el complejo con algún metal de transición (M), por medio de cromatografía líquida (62, 72) a alta presión se han determinado los metales presentes en el M(acen) y sus coeficientes de partición, usando sílica como fase estacionaria.

Por un estudio de R.M.N. (40) se ha visto que el acen presenta un equilibrio tautomérico como se muestra en la figura 2.6.1., llegando a la conclusión de que en algunos disolventes el compuesto I (figura 2.6.1.) se forma en menos de un 5%. Un estudio de I.R. (80) concluye que este -

tautómero puede eliminarse del equilibrio antes mencionado.

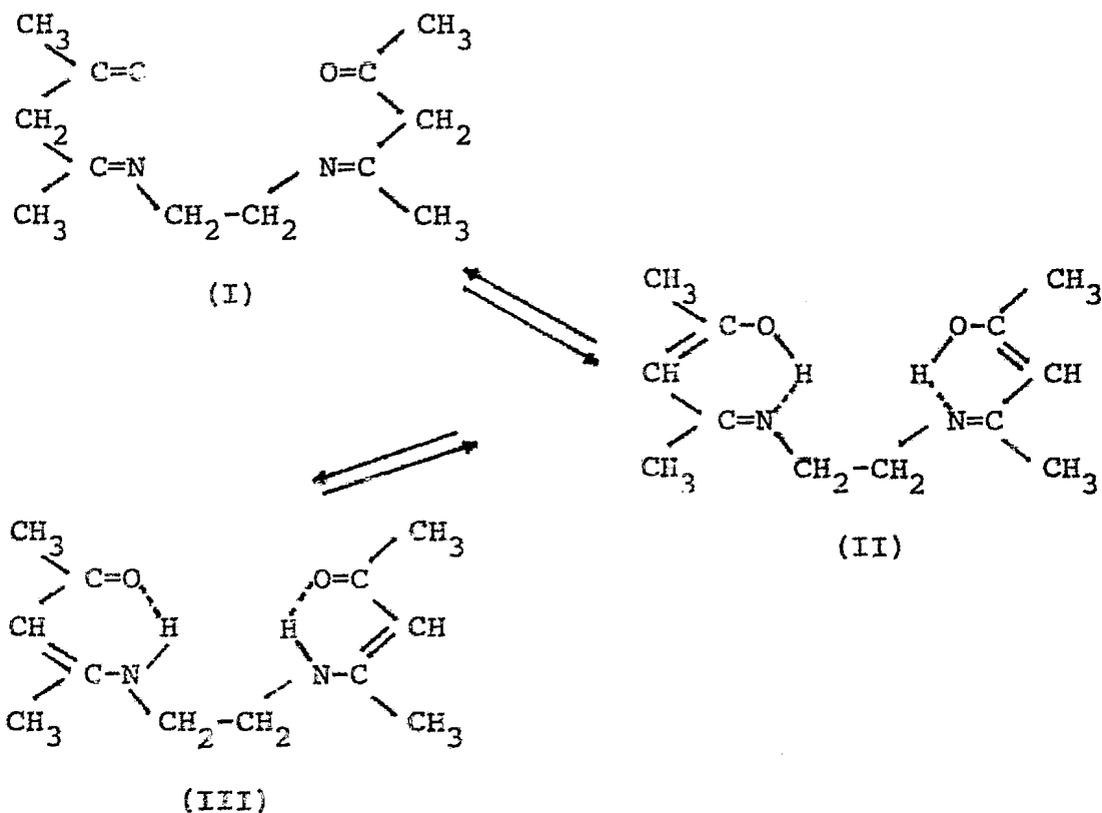


Figura 2.6.1. Equilibrio tautomérico del acen.

2.6.2. N,N'-etilenbis(acetilacetoinimato) Niquel (II) Ni(acen).

Dicho complejo se ha preparado por diversos métodos que se describirán más adelante.

Por análisis de rayos X se mostró que tanto el Ni(acen) como el Co(acen) son isomorfos ^(22, 56). En la figura 2.6.2.

se muestra un esquema de la molécula del complejo, donde M puede ser Co (II) o Ni (II).

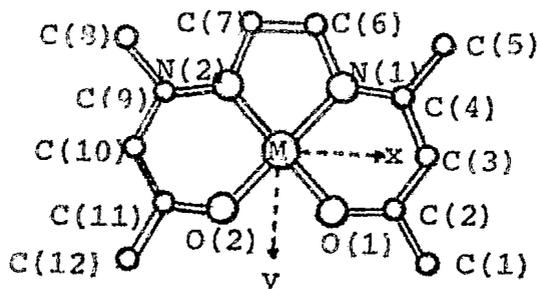


Figura 2.6.2. Esquema del M(acen).

De acuerdo a los valores de los ángulos y longitudes de enlace ^(22, 56) presentes en el Ni(acen) se puede proponer que el arreglo de los átomos coordinados al metal es un cuadrado.

2.6.3. N,N'-etilenbis(acetilacetoniminato) Cobalto (II).

Co(acen).

Debido a que el número de coordinación del Co (II) en el Co(acen) es generalmente seis, este compuesto contiene dos moléculas de agua ⁽⁷³⁾, lo cual sugiere que el grupo orgánico ocupa 4 de las 6 posiciones disponibles, siendo su estructura en este caso octaédrica. Sin embargo y de a-

cuerdo al estudio hecho por Cariati y Col. ⁽²²⁾, en ausencia completa de agua, la molécula de Co(acen) es plana e isoestructural al Ni(acen) como ya se ha indicado.

Anteriormente Calligaris y Col. ⁽²¹⁾ estudiando - - - Co(acen) recristalizado de benceno, obtuvieron los mismos resultados que el anterior. Otros estudios ⁽⁶⁸⁾ realizados sobre el acen y sus derivados concluyen que éstos son planos. Lo anterior se basa en que en los pocos casos en los que los complejos se han hidratado, el agua puede desprenderse bajo condiciones no extremas (aproximadamente -- 100°C).

Por otro lado, sabemos que el Co(acen) es un complejo de bajo spin ⁽⁸⁴⁾ con $S=1/2$. El estudio por resonancia -- spin electrónico (ESR), ayuda a saber en que orbital d se encuentra algún electrón desapareado; en el caso del - - - Co (II), el cual posee siete electrones en su capa de valencia y, debido a que el orbital $d_{x^2-y^2}$ es el de mayor energía, dichos electrones se acomodarán en los cuatro orbitales d restantes, permaneciendo un electrón desapareado.

Con respecto al complejo en solución ^(3, 33) se ha visto que en algunos disolventes como DMF, tolueno, entre otros, éste toma O₂ en un periodo de días, de acuerdo a la reacción siguiente:



Es importante señalar que dicha reacción también se -
lleva a cabo en el complejo en estado sólido.

Por esta propiedad del Co(acen), se le ha considerado -
como un acarreador sintético de oxígeno ^(4, 6, 7, 28, 31, 45)

2.6.4. Yoduro de 5,7,12,14-tetrametil-1,4,8,11,-te-
traazaciclotetradeca-4,11-dien-N¹,N⁴,N⁸,N¹¹.
(enacen).

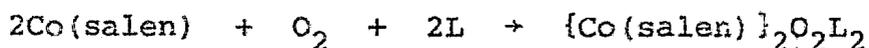
Este compuesto fué sintetizado en los años 60's ^(37, 51).
Se sintetiza por condensación de la cetona α , β , insaturada
apropiada (3 penten-2-ona) y perclorato de etilendiamina.
Se forman dos isómeros, los cuales son aislados a partir de
soluciones neutras, para posteriormente ser caracterizados
por I.R., R.M.N. y U.V. ⁽⁵²⁾.

Se han realizado variaciones sistemáticas ^(15, 44, 67) en
la medida del anillo, insaturación y sustituyentes, los cua-
les han proporcionado una base para la elucidación y enten-
dimiento de los efectos que estas estructuras tienen tanto
en sus propiedades físicas como químicas ^(19, 34, 36).

2.6.5. Estudios afines.

Existen varios trabajos realizados con otro tipo de com-
plejos diferentes a los de estudio, los que a continuación
se citarán.

Floriani y Calderazzo ⁽³³⁾ investigaron el comporta-
 miento del Co(salen) en disolventes apróticos como DMF, ---
 DMSO y Py. Encuentran que este complejo absorbe O₂ en es-
 tos disolventes, dando lugar a aductos en los cuales se en-
 cuentra que el Cobalto-Oxígeno están en una relación 1:2, -
 ocurriendo la oxigenación de acuerdo a la siguiente reac-
 ción:



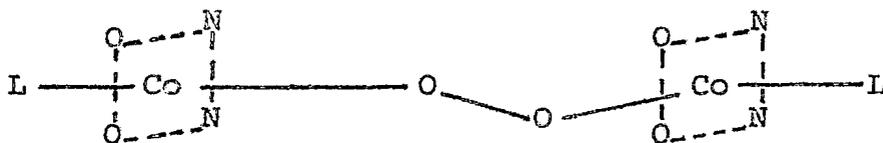
donde L representa una molécula de disolvente o hablando en
 términos generales, un ligante capaz de ocupar una posición
 de coordinación alrededor del metal.

Con estos trabajos han podido aislar complejos puros y
 se han caracterizado por su análisis elemental y contenido
 de O₂ absorbido.

Encuentran que solo algunos disolventes pueden promo-
 ver la oxigenación del Co(salen) y Co(acen); dentro de los
 que mejor lo hacen se encuentran el DMF y DMSO, mientras --
 que en tolueno, CHCl₃, acetona, THF, y 2,2'dimetoxidietil e
 ter dicha reacción no se realiza.

Otro punto importante es que en disolventes generalmen-
 te inertes a la oxigenación, la presencia de ciertos ligan-
 tes como PyO, SCN⁻, N₃⁻ y CH₃CO₂⁻ promueven dicha reacción.
 Estas se realizaron en disolventes apróticos no acuosos. -
 Los productos no se aislaron pero si se midió el contenido

de gas presente y encontraron que dichos aductos de oxígeno tendrían la fórmula general: $[(Co(salen))_2O_2L_2]^{2-}$ y proponen una estructura esquematizada con los aductos como:

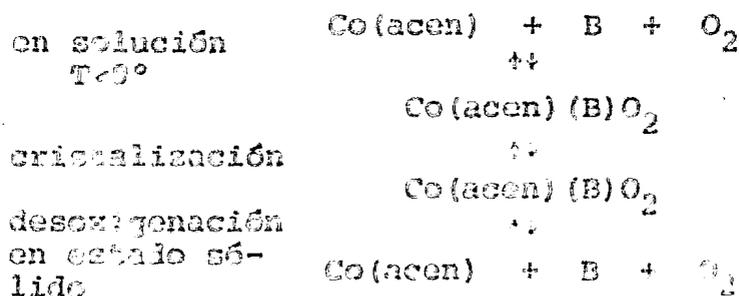


Finalmente hacen un análisis de I.R. y propiedades magnéticas para cada especie formada.

Basolo y Col. (3,4,5) han realizado varios trabajos sobre Co(acen) y análogos. Sus investigaciones llevan como fin ver principalmente el comportamiento de dichos complejos en solución y su facilidad para formar aductos de oxígeno.

Primero (3) trabajaron con Co(acen) con los siguientes disolventes no acuosos: DMF, Py, benceno y tolueno y les adicionan ligantes sencillos como CH_3 -Py, NH_2 -Py y CN-Py.

Obtuvieron lo siguiente:



donde B = DMF, CH_3 -Py, NH_2 -Py, CN-Py.

Concluyen que el Co(acen) reacciona reversiblemente -- con el oxígeno en solución formando complejos cuya estructura (figura 2.6.5.1.) puede aislarse como un sólido cristalino.

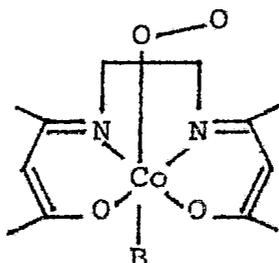
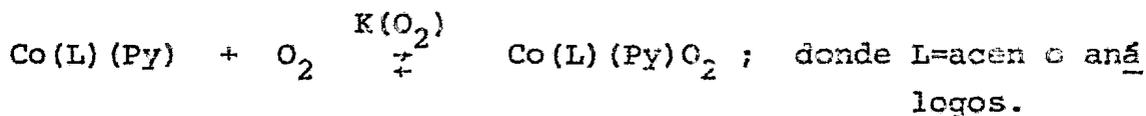


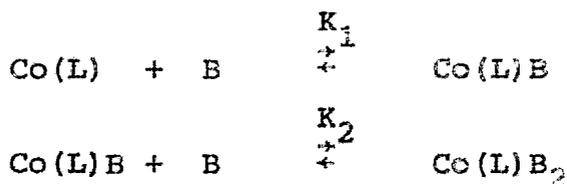
Figura 2.6.5.1.

Aducto Co(acen)-O₂

En otra investigación ⁽⁴⁾ realizan lo siguiente: utilizan Co(acen) y otros complejos análogos y como disolventes DMF, MeOH y tolueno, pero en este caso calculan constantes de equilibrio para la dioxigenación reversible, de acuerdo a la reacción:



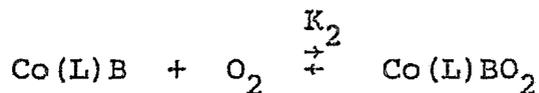
Por último ⁽⁶⁾ calculan las constantes de formación de los siguientes complejos:



donde L=acén, Me(acén), Ph(acén), salen, entre otros, y B=Py, nBu-NH₂, N-MeIm, piperidina, PØ₃, CN-Py, y otros.

Disolventes= Py, tolueno, DMF.

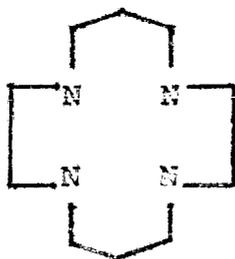
Asimismo, asocian cantidades termodinámicas (ΔH° y $-\Delta S^\circ$) para el equilibrio:



Renato Ugo y Col. ⁽⁸²⁾ realizaron un estudio de la --- reacción de oxigenación que se lleva a cabo en complejos de bases de Schiff y Co (II). Dicho estudio fué realizado en solución, utilizando como disolventes Py y DMF. Las bases de Schiff empleadas como ligantes son del tipo salen.

Ellos obtienen las constantes de equilibrio para la -- reacción de oxigenación en ambos disolventes. Concluyen se ñalando que el efecto estérico, provocado por los sustitu-- yentes del ligante, ocasionará diferencias relevantes en la afinidad que presente el complejo por el oxígeno, asimismo, hacen notar que tal efecto se verá disminuído en cuanto au-- mente la rigidez del anillo.

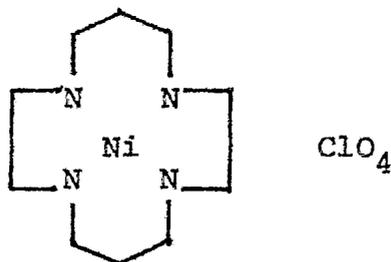
Cummings y Col. ⁽²⁶⁾ trabajaron con complejos macrocí-- clicos de 13 y 14 miembros de Ni (II) y Cu (II) del tipo cy clam



Cyclam

y sus análogos (Me)₂cyclam y (Me)₆cyclam. Su investigación consistió en analizar en solución acuosa la coordinación de los anteriores, con ligantes sencillos del tipo SCN⁻, C₂O₄⁼ Cl⁻, Br⁻ y NO₃⁻. De la medida de los momentos magnéticos - de los complejos, se obtuvo que para los que contienen como ligante al I⁻, son diamagnéticos con momentos magnéticos en tre 0.5-0.6 MB, mientras que con ligantes como Cl⁻, Br⁻, SCN⁻ NO₃⁻ y ox⁼, son paramagnéticos con momentos entre 2.86-3.07 MB. Los complejos así obtenidos fueron caracterizados por su análisis elemental, I.R., espectro electrónico y mediciones de susceptibilidad magnética.

Por otro lado Vigee y Col. ⁽⁸⁵⁾ trabajando con la si--
guiente sal:



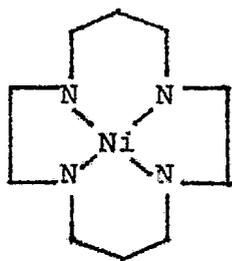
realizaron un estudio con varios disolventes coordinantes - como: CH₃CN, DMF, DMSO y H₂O. De este trabajo se encontró - que dichos disolventes podían ocupar los dos lugares libres del Ni (II) por coordinación, de acuerdo a la siguiente reacción:



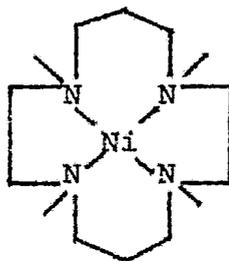
pudiendo existir un equilibrio entre las estructuras plano cuadrada a octaédrica ^(26,30). Estos investigadores encuentran que el orden de estabilidad en la formación de complejos en los diversos disolventes es $DMF > CH_3CN > DMSO > H_2O$.

Además de lo anterior, realizan un estudio termodinámico de dichos compuestos y calculan las constantes de equilibrio para la formación de los aductos correspondientes.

Moore y Herron ⁽⁷²⁾ investigaron compuestos del tipo:



(a) Ni(cyclam)



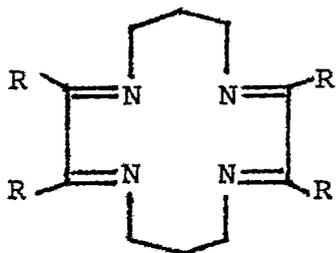
(b) Ni(TMC)

y realizaron lo siguiente; aislaron dos isómeros diamagnéticos del complejo b (bote y silla) y uno del complejo a y los hicieron reaccionar con disolventes del tipo CH_3CN , $DMSO$, DMF y H_2O . De las reacciones anteriores resultan aductos octaédricos para los complejos a y para un isómero b (silla), mientras que para la otra especie b (bote), solo se coordina una molécula de disolvente, formando la especie pentacoordinada.

Con los tres complejos con dos moléculas de agua coor-

dinadas, se realizan algunos experimentos como son: determinación del pKa de dichos complejos, espectro del visible variando la temperatura y en el cual encuentran que existe un equilibrio: diamagnético \leftrightarrow paramagnético para las tres especies y, finalmente determinan las constantes de formación de los diversos complejos.

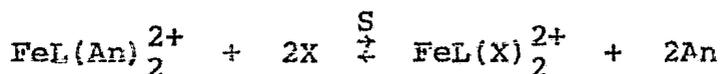
Kildahl y Col. ⁽⁵⁰⁾ trabajaron con los siguientes ligandos: 2,3,9,10-tetrametil y 2,3,9,10-tetrafenil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-1,3,8,10-tetraenos, cuya estructura es:



L_1 -R=Me.

L_2 -R=Ph.

y formaron complejos con Fe (II). Usaron como disolventes acetonitrilo (An) y acetona y como ligandos sencillos imidazol (Im) y N-metilimidazol (MeIm). Su interés se basó en que de acuerdo a la reacción:



donde $L=L_1$ $X=MeIm$ y $S=An$, acetona

$X=Im$ y $S=An$.

en el caso de que $L=L_2$ $X=MeIm$ y $S=An$, acetona.

$X=Im$ y $S=An$, acetona.

podía efectuarse un cambio de ligante como se aprecia en el

equilibrio anterior.

Para cada especie formada, determinan el orden de la reacción que se efectúa, determinan la K_f , K_d y K_{eq} para cada complejo, analizan gráficamente su dependencia con la concentración de X y An, y les asocian cantidades termodinámicas como ΔH° y ΔS° .

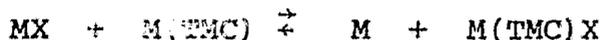
Hacen una comparación entre L_1 y L_2 en base a la cinética que presentan y caracterizan cada una de las especies obtenidas por espectroscopía en I.R., U.V. y Visible.

Después de varios estudios llegan a la conclusión de que los complejos anteriores sufren cambios estructurales en la periferia del ligante macrocíclico, teniendo un efecto sustancial sobre la labilidad de L_1 y L_2 para labilizar los sitios axiales.

Kaden y Col. ⁽⁴⁹⁾ efectuaron un estudio similar al realizado por Moore y Herron, solo que en este caso trabajan con Cu (II), Ni (II) y Co (II) y como ligante al TMC. Emplean disolventes como Nujol, Nitrometano, Acetona, Metanol, Agua, Etanol, Dimetilsulfóxido y Dimetilformamida y los ligantes monodentados fueron N_3^- , OCN^- , OH^- , F^- , NH_3 , Py, imidazol, $HPO_4^{=}$ y CH_3COO^- .

Se encontró que con ligantes como N_3^- y OCN^- se forman complejos más estables, mientras que con Py e imidazol no

hay una coordinación completa. Estos resultados los obtienen en base a que de acuerdo a la reacción



determinan la constante de equilibrio de la reacción, la cual describe la tendencia a la coordinación del ligante X hacia el complejo M(TMC) en relación al metal M y encontraron que en el caso del imidazol, dicho equilibrio está desplazado a la izquierda.

Los complejos así formados, fueron caracterizados por espectroscopía en visible, y tanto las constantes de equilibrio como las cantidades termodinámicas ΔH° y ΔS° asociadas a la formación del complejo metal-TMC-ligante monodentado, fueron calculadas.

2.6.6. Metas de este trabajo.

En este estudio se trata de conocer cual es la clase de interacción que hay entre el complejo y diversos disolventes, para después poder iniciar otros estudios cuantitativos.

Se trabajará con los disolventes siguientes: Py, EtOH, CCl_4 , DMSO, $CHCl_3$, Et-O-Et y CH_2Cl_2 y se seguirá su efecto sobre los complejos de Ni (II) y Co (II) tanto acíclicos como cíclicos por espectroscopía en visible, para que por es-

te medio se vea si hay cambios o no sobre el entorno electrónico del sistema.

Una vez realizado ésto, se seleccionará alguno de los disolventes anteriores, en el que no se observe cambio alguno sobre el complejo; para hacer reaccionar en el mismo los complejos antes citados con los siguientes ligantes monodentados SCN^- , CN^- , OH^- , anilina, $\text{P}\emptyset_3$, Py y Cl^- y por la misma técnica ver si hay algún cambio en geometría, que por consecuencia nos indicará que se ha realizado coordinación sobre el ión metálico. Por último se determinarán las constantes de estabilidad asociadas a cada uno de los complejos formados.

Los estudios de los iones en solución son muy versátiles, por lo que se puede usar casi cualquier técnica de análisis, entre las principales se encuentran las enunciadas - en la tabla 2.6.1.

Tabla 2.6.1.

Principales métodos con los que se sigue el estudio de los iones metálicos.

- a) Estudio del enlace metálico.
 - 1. Cambio por un ión metálico de detección más sencilla.
 - 2. Pruebas químicas de grupos no unidos al metal.
 - 3. Titulaciones ácido-base.
- b) Técnicas espectroscópicas.
 - 1. Absorción (U.V., Vis., I.R.).
 - 2. Actividad óptica.
 - 3. Resonancia (R.M.N., R.P.E.).
- c) Determinaciones termodinámicas.
 - 1. Constantes de equilibrio.
 - 2. Potenciales de óxido-reducción.
- d) Uso de compuestos modelo.
 - 1. Síntesis de complejos semejantes que puedan explicar las propiedades de los compuestos reales.
- e) Determinaciones cinéticas.
 - 1. Del comportamiento con otros metales.
 - 2. De las interacciones metal-ligante en las funciones reales donde intervienen.

III. DISCUSION Y

RESULTADOS.

3. Discusión y Resultados.

Los primeros intentos de sintetizar compuestos de acen se hicieron esencialmente con cloruro y acetato de Niquel - (II) por un lado, mientras que para el Cobalto solo se utilizó el acetato.

Las síntesis se llevaron a cabo de acuerdo a la descripción de la parte experimental, utilizando como medio de reacción metanol y etanol principalmente.

Los productos fueron recristalizados de etanol. Su caracterización se realizó por medio de espectroscopía visible, infrarroja, resonancia magnética nuclear y termogravimetría.

3.1. Acen.

Su preparación se describe en la parte experimental. Los cristales obtenidos fueron de color blanco, insolubles en agua y solubles en etanol, por lo que se lavaron en agua para tratar de eliminar los residuos de reactivos que estuvieran contaminando al ligante.

Su análisis termogravimétrico no indica pérdida de moléculas de agua; presentando estabilidad hasta aproximadamente 120°C, donde inicia su descomposición (figura 3.1.1.)

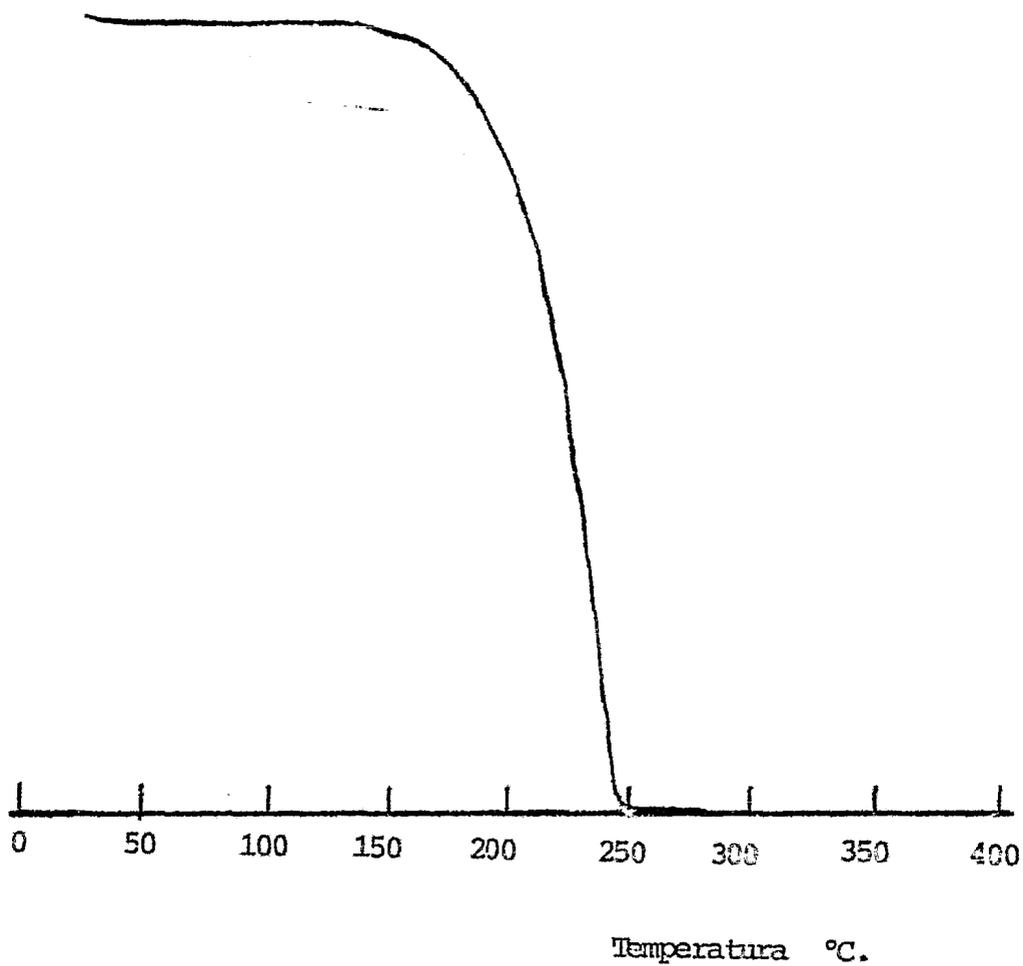


Figura 3.1.1.

acen.

El espectro vibracional (I.R.) se analizó con respecto a los datos reportados ⁽⁸⁰⁾, dividiendo el espectro en tres regiones, con rangos de frecuencia: (1) 4000-2800 cm^{-1} (2) 1700-900 cm^{-1} y (3) 900-100 cm^{-1} .

Dentro del primer intervalo las señales más importantes corresponden a los modos de vibración de los siguientes grupos: estiramiento del grupo O-H a 3050 cm^{-1} . La banda encontrada en 2950 cm^{-1} corresponde al alargamiento asimétrico de los grupos CH, CH₂ y CH₃. En el segundo intervalo se presentan las siguientes bandas: un doblete alrededor de 1615-1580 cm^{-1} que corresponde al estiramiento de los hidrógenos enlazados al grupo carbonilo y doble ligadura C=C. En 1450 cm^{-1} se encuentra una banda que corresponde al modo de deformación del grupo CH₂. La banda en 1380 cm^{-1} corresponde al modo de deformación del grupo CH₃. Finalmente, en esta región se presenta una banda intensa por 1290 cm^{-1} que corresponde a la deformación del grupo O-H. Dentro del tercer intervalo encontramos las bandas características del acen alrededor de 750-740 cm^{-1} , debidas a las deformaciones fuera del plano del sistema C-H (figura 3.1.2.).

El estudio por medio de R.M.N. se comparó con la literatura ^(40, 57, 69). Las señales encontradas fueron las siguientes: un doblete cerca de 1.8 ppm, debido a los grupos metilos no equivalentes. La señal a 3.4 ppm corresponde al puente etilénico. La señal de 4.9 ppm corresponde al hidró

• 47 •

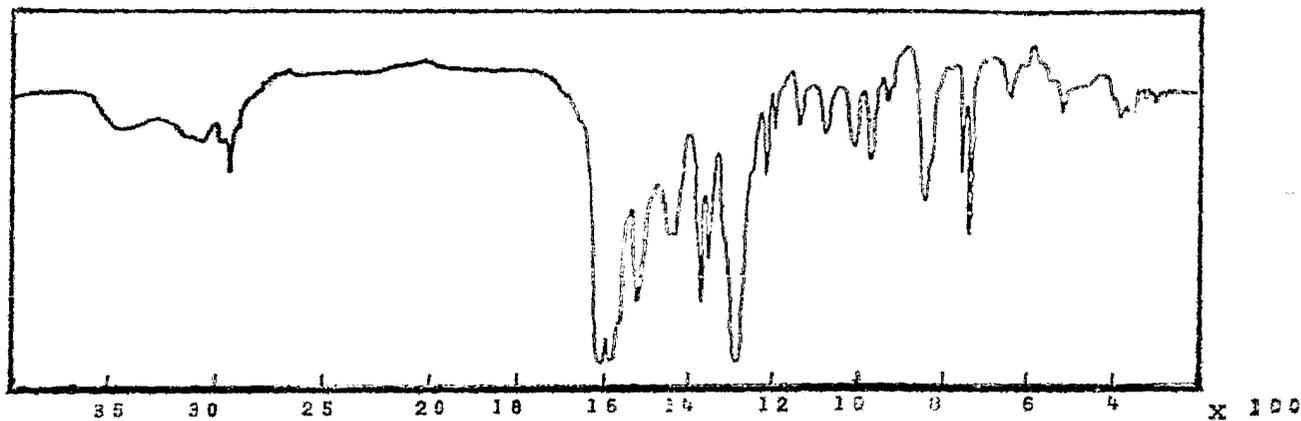


Figura 3.1.2.

(acen).

geno vinílico. Finalmente el intercambio con agua deuterada, nos muestra una banda centrada en 10.9 ppm debida al protón ácido del grupo amino (figura 3.1.3.).

Por último, el espectro de U.V. usando una concentración de 10^{-5} M. del ligante, presenta una banda dividida (figura 3.1.4.) con las siguientes características:

$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	A	ϵ (mol ⁻¹ -cm ²) x 10 ³
321.0	0.819	29.5
305.8	0.767	31.7

Las bandas de absorción anteriores se deben al sistema de enlaces conjugados ^(51,81) -C=C- y -C=N- como puede verse en la figura 2.6.1. página 29. El punto de fusión obtenido fué de 106-108°C, que comparado con el reportado ⁽⁴¹⁾ varía en 3°C.

3.2. Ni(acen).

Por lo que respecta al complejo de Niquel, cuya preparación se describirá en la parte experimental, se obtuvieron cristales rojos insolubles en agua y solubles en metanol, etanol y otros (Tabla 3.2.1.). Se recristalizó de etanol y se determinó el punto de fusión que fué de 198-200°C (teóricamente es de 195-196°C ⁽⁶⁸⁾). Con la información del termograma podemos decir que el complejo es estable hasta a

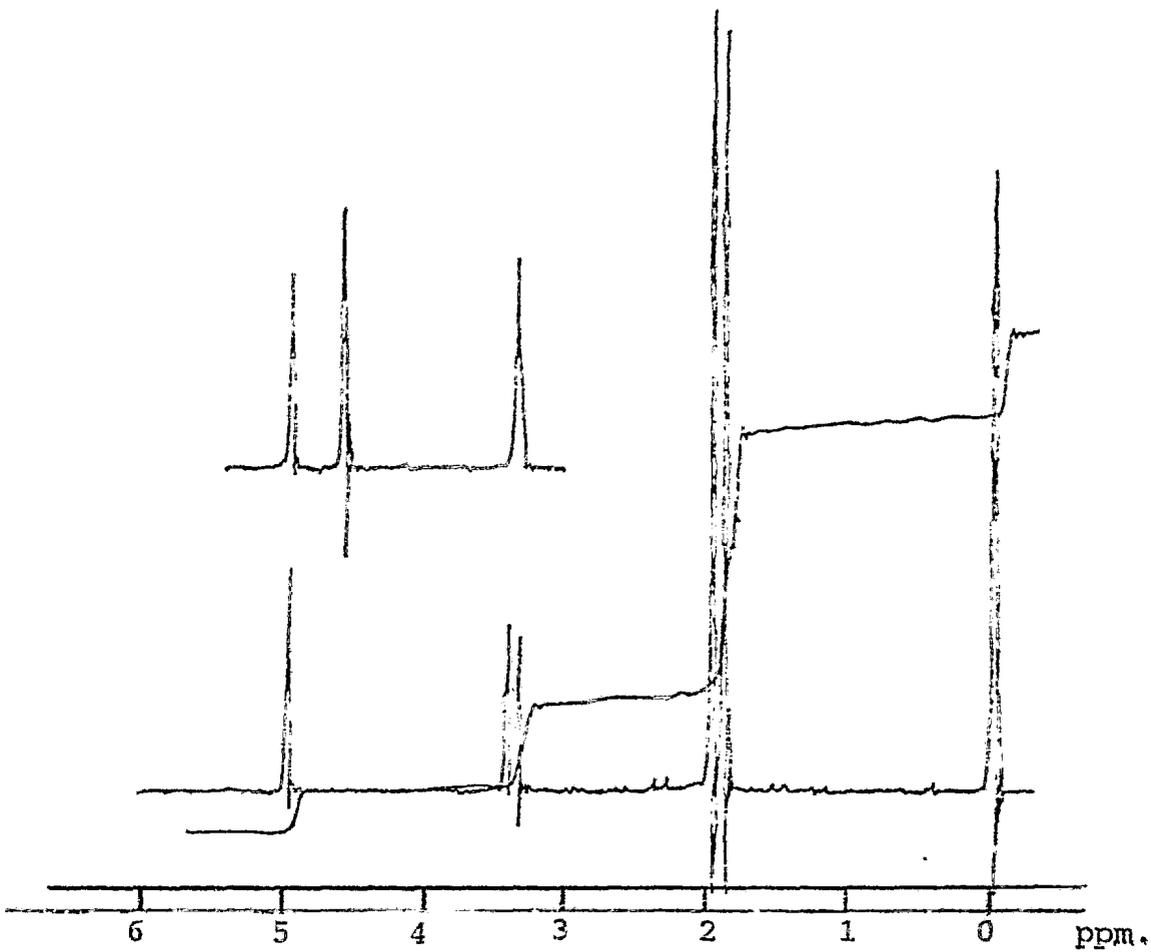


Figura 3.1.3.

acen

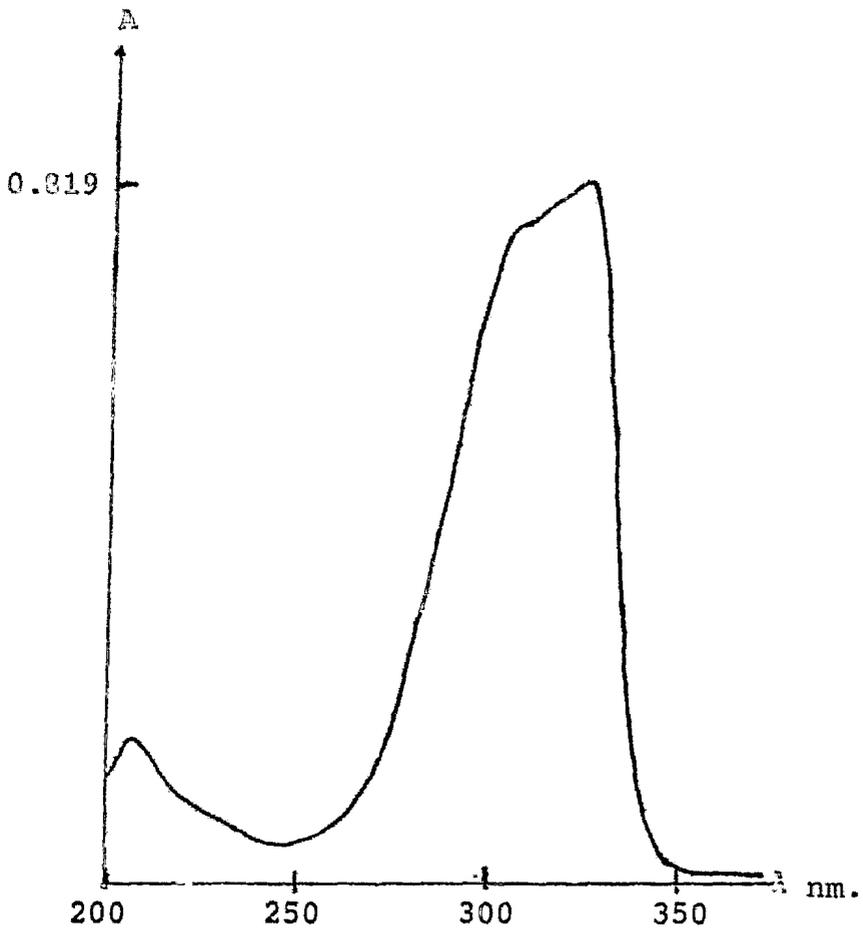


Figura 3.1.4.

acen.

proximadamente 200°C., donde comienza su descomposición -
(figura 3.2.1.).

TABLA 3.2.1.

Pruebas de solubilidad.

Disolvente	Solubilidad
DMF	soluble
DMSO	soluble
Py	soluble
CHCl ₃	soluble
Agua	insoluble
Et-O-Et	soluble
Benceno	soluble
Acetona	soluble
EtOH	soluble
MeOH	soluble
CH ₂ Cl ₂	soluble
CCl ₄	soluble
n-hexano	soluble
Nitrometano	soluble

Por lo que respecta al análisis hecho por I.R. se comparó con el del acen, viendo que la mayoría de las bandas se conservan, existiendo diferencia en la banda de deformación del grupo O-H que se vuelve débil y aparece a 1290 cm⁻¹.

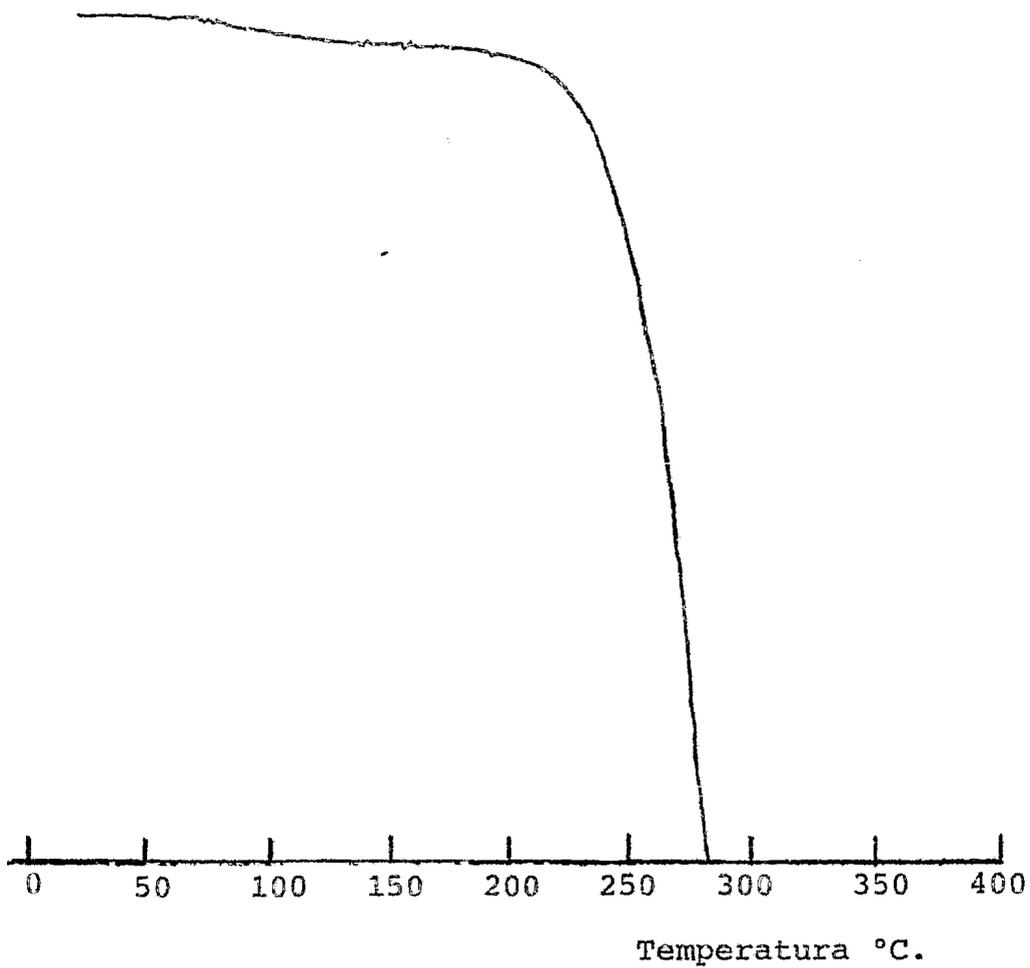


Figura 3.2.1.

Ni(acen).

Por otro lado aparecen una serie de bandas a 688, 609 y 480 cm^{-1} características del Ni(acen). Estas bandas de absorción metal-ligante no son usualmente muy fuertes y en algunos compuestos es posible que se traslapen ⁽⁸⁰⁾ (figura 3.2.2.).

Por lo que toca a R.M.N., las señales encontradas fueron las siguientes: un singulete a 1.8 ppm. debido a los grupos metilo, los cuales ahora en el complejo resultan equivalentes, pues el metal induce una resonancia aromática. Las otras dos bandas (3.1 y 4.9 ppm.) son equivalentes a las del ligante solo; mientras que la señal de 10.9 ppm. correspondiente al protón ácido del grupo amino desaparece (figura 3.2.3.).

El espectro electrónico del Ni(acen), para el cual se usaron dos concentraciones diferentes, 10^{-3} M. (350-700 nm) y 10^{-5} M (200-350 nm), concuerda con el reportado en la literatura ⁽⁸¹⁾, en el cual desde la región de 700-200 nm aparecen las siguientes bandas:

$\lambda_{\text{máx.}}$	A	ϵ ($\text{mol}^{-1}\text{-cm}^2$) $\times 10^3$
561.5	0.810	0.08
369.0	0.058	5.07
353.0	0.061	5.33
269.5	0.16	13.3
234.0	0.343	28.3

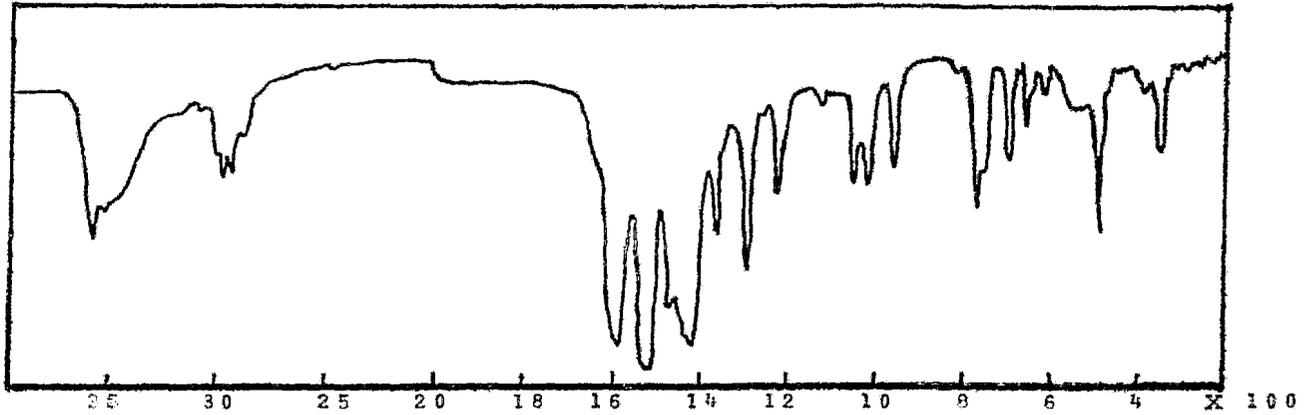


Figura 3.2.2.

Ni(acen).

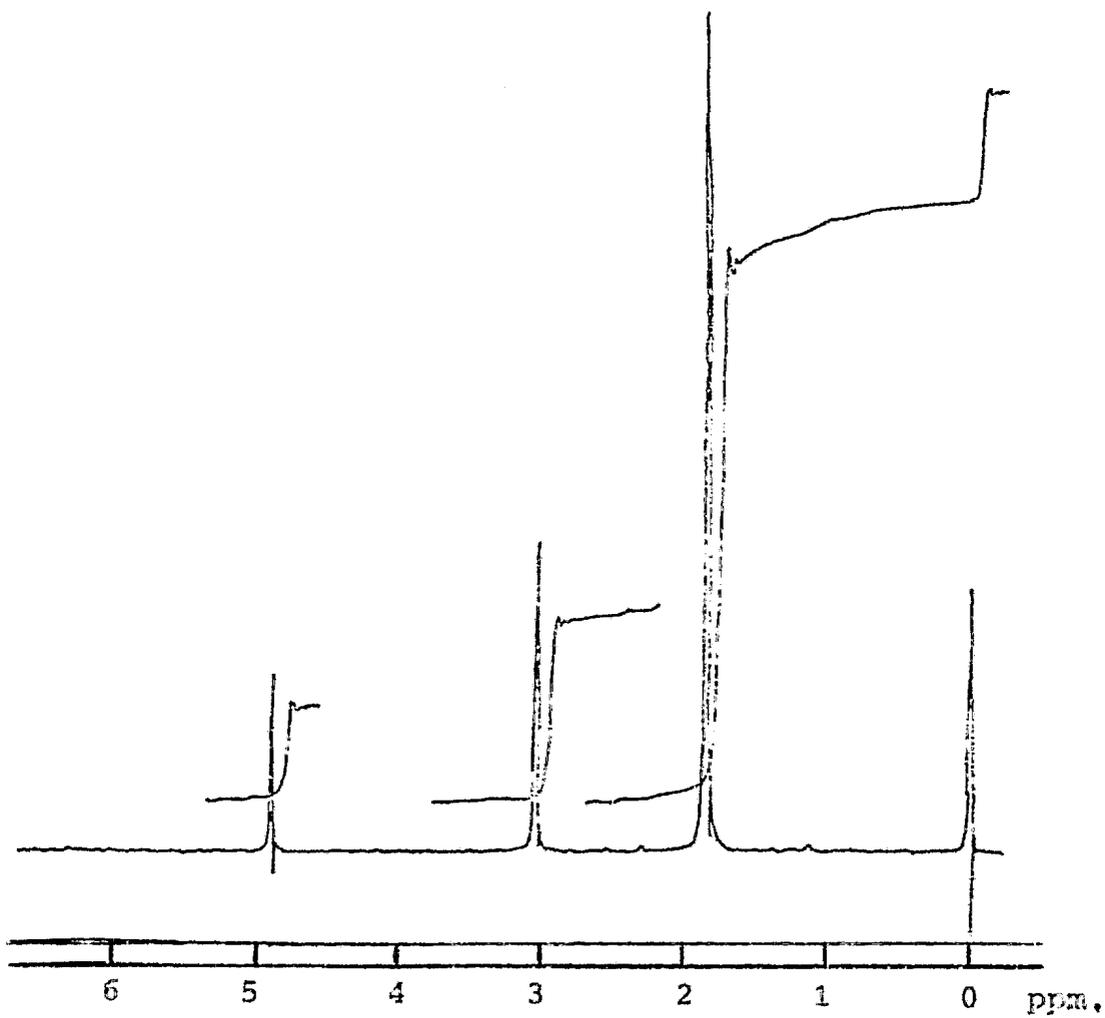
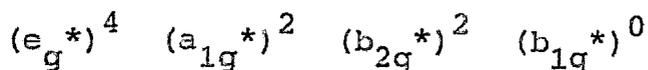


Figura 3.2.3.

Ni(acac)₃.

Analizaremos primero la parte del visible (figura 3.2.4.). Como sabemos, el Ni (II) posee una configuración d^8 que en base a orbitales moleculares, su configuración fundamental es:



por lo que el espectro electrónico para un complejo plano cuadrado presentará muchas bandas debido a la excitación electrónica a partir de la configuración fundamental a configuraciones sucesivas de más alta energía en las cuales un electrón es promovido a (b_{1g}^*) desde (b_{2g}^*) , (a_{1g}^*) y (e_g^*) .

De lo anterior puede decirse que existen muchas transiciones posibles, por lo que no podemos decir con certeza ni poseemos los conocimientos suficientes para argumentar al respecto de que a qué transición ocurre el máximo de absorción presente en el Ni(acen).

Por lo que respecta a la región del ultravioleta (figura 3.2.5.), vemos que presenta un espectro más complicado que el acen. Podemos decir que en términos generales la diferencia entre el espectro del complejo y del ligante es una evidencia del alto carácter covalente del enlace metálico, desapareciendo la doble banda intensa de la base de Schiff cuando se coordina

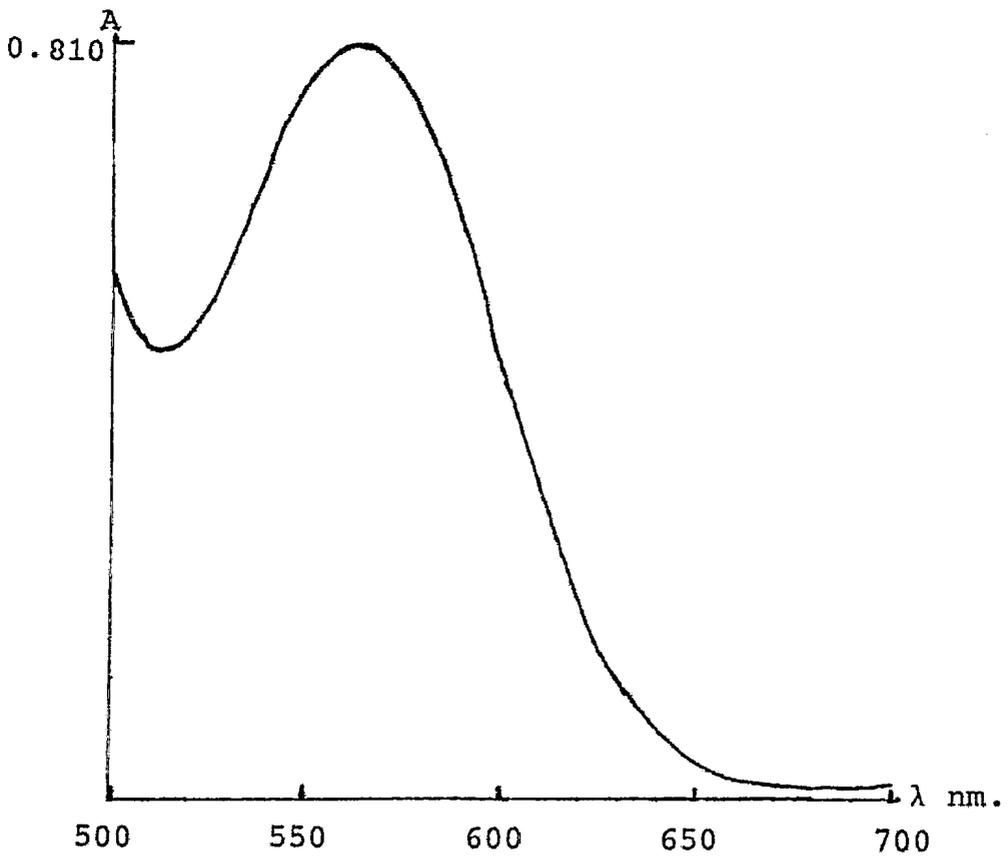


Figura 3.2.4.

Ni(acen).

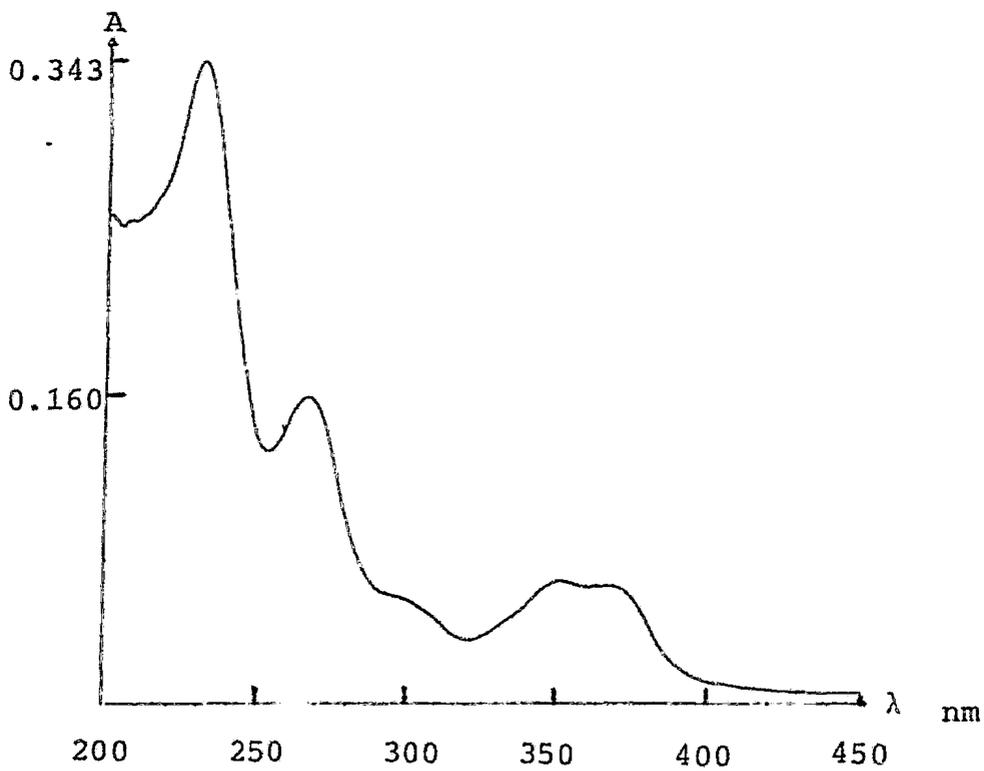


Figura 3.2.5.

Ni(acen).

dina con el ión metálico; las otras bandas consideramos que se pueden deber a alguna de las muchas transiciones d-d de alta energía que este complejo puede presentar.

Una vez caracterizado el complejo, se procedió a su estudio en solución por espectroscopía en visible, frente a los diversos disolventes en los que era soluble. Los valores de absorbancia, así como el histograma de absorbancia - Vs. disolvente para el tiempo 0 min. y una concentración -- 2.5×10^{-3} M. se encuentran contenidos en la Tabla 3.2.2. y la Gráfica 3.2.1. respectivamente.

De estos resultados se piensa que pudieran presentarse alguna de las siguientes situaciones:

1. En disolventes polares puede ocurrir una interacción -- M-M entre moléculas de complejo.
2. En disolventes poco polares y a altas diluciones, habrá menor interacción M-M, debido a fenómenos de solvata---ción, que repercutirán en un acomodo cristalino diferente.

En benceno, hexano, CCl_4 y eter ocurre el siguiente fenómeno:

solución café-rojiza → solución + precipitado
café-amarillo

y dado que estos disolventes son poco polares, puede infe--

Tabla 3.2.2,

Valores de absorbancia a tiempo
0 min. para los diferentes disol-
ventes.

Disolvente	Absorbancia
Fy	0.252
DMSO	0.228
EtOH	0.208
CH ₂ Cl ₂	0.198
Acetona	0.188
CHCl ₃	0.172
CCl ₄	0.171
Eter	0.158

rirse que ocurre un rompimiento de la estructura de red --
cristalina ordenada, pasando a una red cristalina desordena-
da, aunque en principio sean molecularmente iguales.

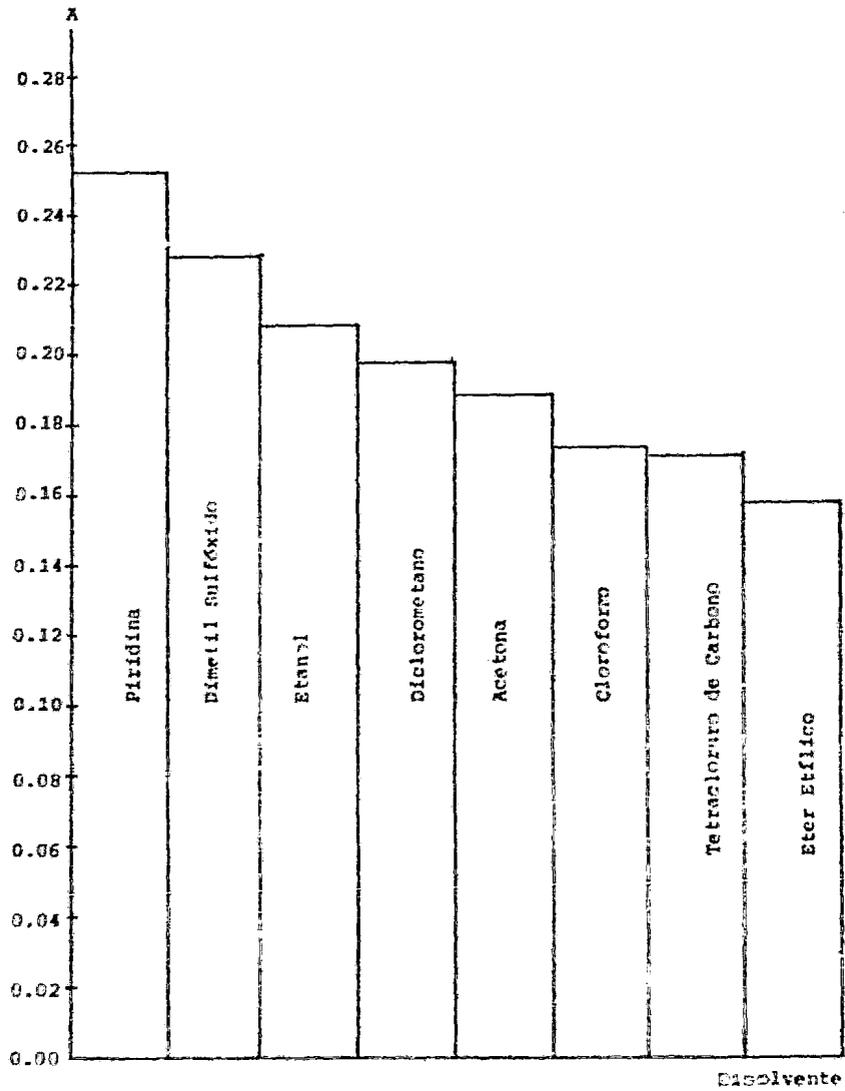
En este punto se sugiere para estudios futuros un aná-
lisis de rayos X para ambas especies; mismo que no se pudo
efectuar por no contar con la cantidad de complejo requeri-
da por esta técnica.

Por otro lado, como puede verse en el diagrama 3.2.1.,

Gráfica 3.2.1.

Histograma Absorbancia Vs. Disolvente

t = 0 min.



la interacción entre el disolvente y nuestro complejo es mayor para disolventes más polares, lo cual apoya la tesis de propuesta acerca de la posibilidad de que exista una interacción M-M entre moléculas de complejo; además se observa que la absorbancia y polaridad guardan una relación lineal.

Por lo anterior y en base a los estudios aquí realizados, no hay evidencia suficiente para inferir una posible coordinación disolvente complejo, o en su defecto si esta se realiza, es muy pequeña.

Una vez finalizado lo anterior, se procedió a ver que efecto podían tener ligantes sencillos como se menciona en la parte experimental sobre el complejo, realizando ésto en etanol debido a la facilidad de manejo del mismo y la buena solubilidad del complejo y de los reactivos empleados en él.

Al hacer interaccionar al complejo con los diferentes ligantes en una relación de concentraciones 1.0712 y 9.0 x 10^{-4} M. respectivamente se encontró que presentaban dos máximos, uno a 353 nm y el otro a 369 nm., cuyos valores de absorbancia están contenidos en la tabla 3.2.3.

Por otro lado, se analizó la parte del espectro donde aparecen las bandas del metal, para ver que efectos tenían los diferentes ligantes, es decir el cambio en geometría. Esta prueba se realizó haciendo interaccionar, en una relación complejo-ligante de 1.0712 x 10^{-4} M. respectiva-

mente; siendo leídas las absorbancias de las soluciones anteriores a la longitud de onda donde el Ni(acn) presenta su máximo de absorción (566 nm.), Los resultados se muestran en la tabla 3.2.4.

Tabla 3.2.3.

Valores de absorbancia a dos longitudes de onda: $\lambda_1=353$ nm. y $\lambda_2=369$ nm.

Ligante	A_1	A_2
Cl^-	0.487	0.446
$P\phi_3$	0.466	0.436
SCN^-	0.509	0.474
OH^-	0.508	0.476
Py	0.679	0.537
Anilina	0.534	0.500
CN^-	0.112	0.170

Tabla 3.2.4.

Valores de absorbancia para $\lambda=566$ nm.

Ligante	A
Cl^-	0.809
$P\phi_3$	0.860
SCN^-	0.869
OH^-	0.893
Py	0.888
Anilina	0.800
CN^-	0.252

De dichos valores puede observarse que el grupo CN^- po see una absorbancia menor, además, el color de la solución y su intensidad disminuyeron hasta quedar incolora, por lo que se llevó a evaporación obteniéndose un precipitado con las características del acen, por lo que se concluye que el CN^- desplaza al metal del complejo ⁽⁶¹⁾.

Habiendo observado tres diferentes longitudes de onda, nos encontramos con la capacidad para analizar dos fenóme-- nos distintos al mismo tiempo; el primero corresponde a la interacción de la base con el ión metálico y el segundo re-- lacionado preferentemente con el ligante. Se puede ver de los histogramas contenidos en las gráficas 3.2.2., 3.2.3. y 3.2.4. que existen dos tendencias diferentes, dependiendo - de la longitud de onda a que se refiera.

En el primer caso para $\lambda = 353$ nm. el orden de las ba-- ses nucleofílicas de acuerdo a su absorbancia observada es: $\text{Py} > \phi\text{-NH}_2 > \text{SCN}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{P}\phi_3$; y al hacer las diferencias de -- $A_{\text{Cl}^-} - A_{\text{L}}$, donde L = base nucleofílica, resulta el orden si--- guiente: $\text{P}\phi_3 > \text{OH}^- > \text{SCN}^- > \phi\text{-NH}_2 > \text{Py}$.

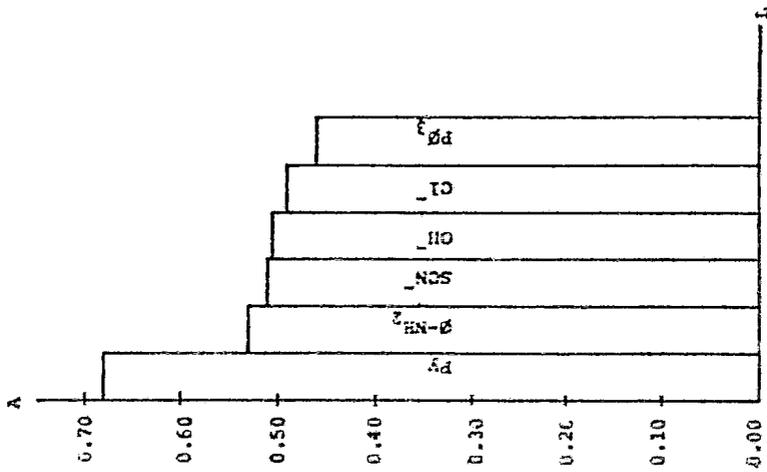
Para $\lambda = 369$ nm. el orden es el siguiente: $\text{Py} > \phi\text{-NH}_2 > \text{SCN}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{P}\phi_3$; y para la diferencia $A_{\text{Cl}^-} - A_{\text{L}}$ es: $\text{P}\phi_3 > \text{SCN}^- > \text{OH}^- > \phi\text{-NH}_2 > \text{Py}$.

Por último para $\lambda = 566$ nm. el orden de las bases nu--

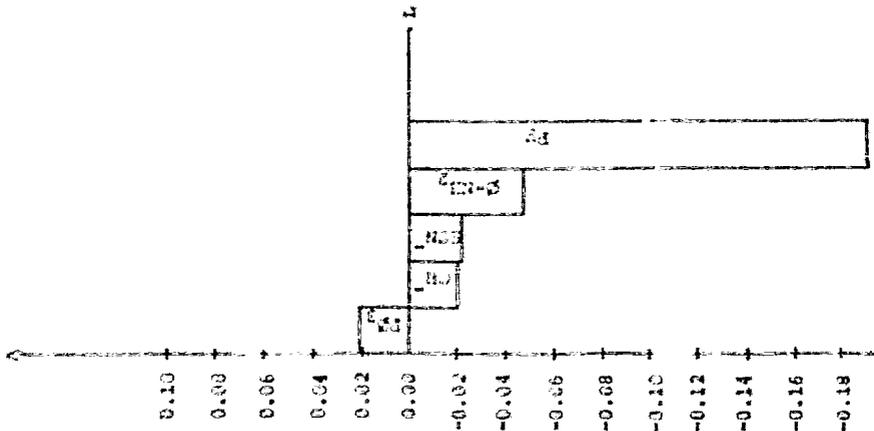
Gráfica 3.2.2.

Histograma Absorbancia Vs. Base Nu-
cleofílica.

$\lambda = 353 \text{ nm.}$



Abservada.

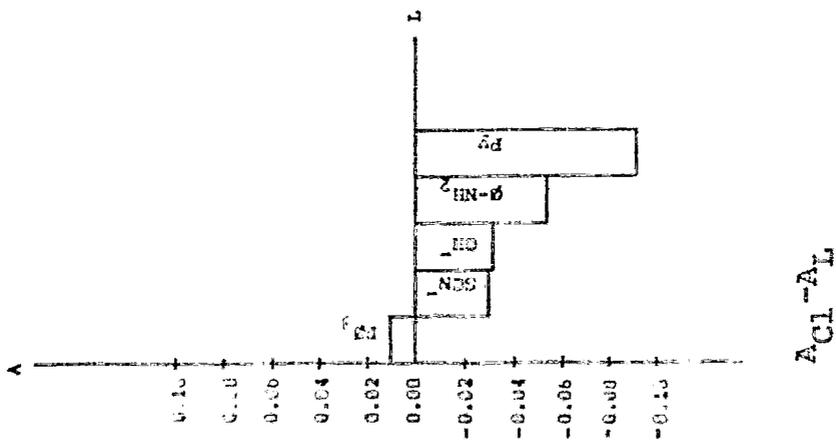
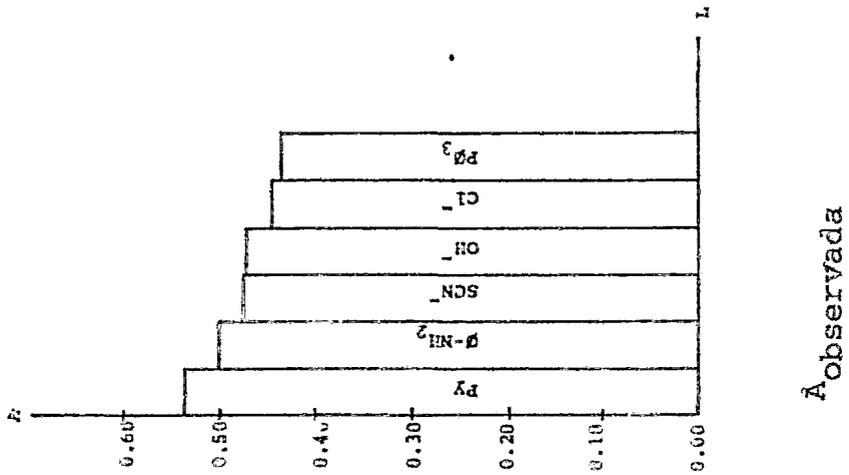


$\Delta_{Cl} - \Delta_L$

Gráfica 3.2.3.

Histograma Absorbancia Vs. Base Nu-
cleofílica.

$\lambda = 369 \text{ nm.}$

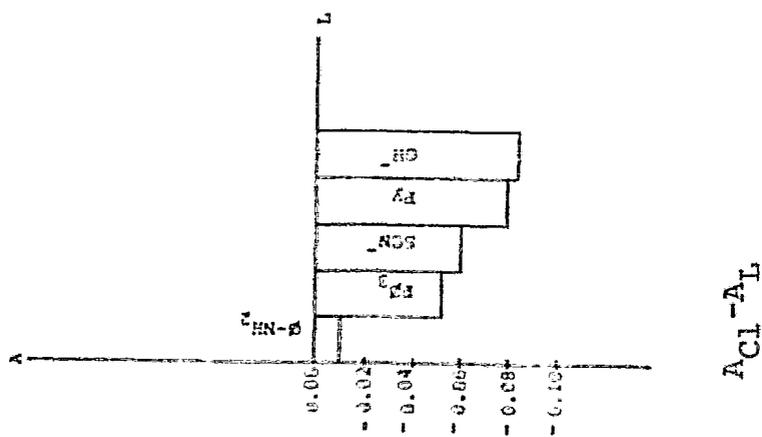
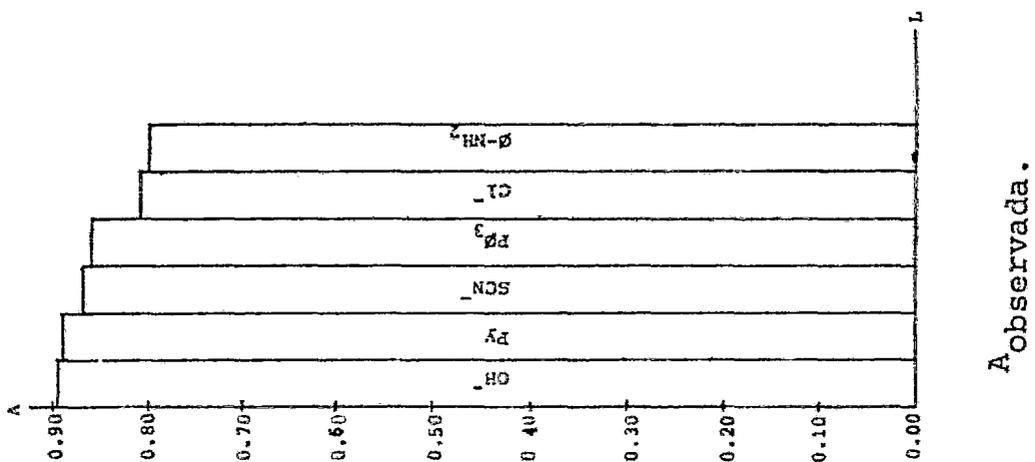


Gráfica 3.2.4.

Histograma Absorbancia Vs. Base Nu-

cleofílica.

$\lambda = 566 \text{ nm.}$



cleofílicas es: $\text{OH}^- > \text{Py} > \text{SCN}^- > \text{P}\phi_3 > \text{Cl}^- > \phi\text{-NH}_2$; mientras que para la diferencia de absorbancias $A_{\text{Cl}} - A_{\text{L}}$ es: $\phi\text{-NH}_2 > \text{P}\phi_3 > \text{SCN}^- > \text{Py} > \text{OH}^-$.

Las tendencias observadas se pueden racionalizar al menos en parte en términos del tipo de orbital que tienen los nucleófilos analizados, es decir parece ser que en el caso de la interacción con el ión metálico, son los ligantes con orbitales E u orbitales p vacíos, los que interaccionan más.

Analizando las gráficas, se infiere que el grupo OH^- tiene un comportamiento opuesto en un caso u otro, siendo más afín al metal que al ligante, mientras que el resto de bases tienen la misma tendencia.

Finalmente y dado que el número de electrones alrededor del ión metálico es muy grande y además existe una nube electrónica muy densa alrededor del mismo, consideramos que por ello no hay coordinación. En este punto pueden ensayarse en el futuro reacciones nucleofílicas sobre el ligante.

3.3 Co(acen).

Por lo que concierne al complejo de cobalto, cuya preparación se mencionó en la parte experimental, se obtuvieron cristales color salmón, los cuales se recrystalizaron de etanol.

Este complejo no pudo ser analizado por R.M.N., debido a la baja solubilidad que presentaba en los diferentes disolventes empleados por dicha técnica (tabla 3.3.1.) y con las cantidades que la misma requería.

Tabla 3.3.1.

Pruebas de solubilidad.

Disolvente	Solubilidad
DMF	soluble
DMSO	soluble
Py	parcialmente soluble
CHCl_3	parcialmente soluble
Agua	insoluble
Et-O-Et	parcialmente soluble *
Benceno	soluble
Acetona	soluble
EtOH	parcialmente soluble
MeOH	soluble
CH_2Cl_2	parcialmente soluble *
CCl_4	parcialmente soluble *

* Se observa un cambio de coloración a verde inmediatamente.

El espectro de I.R. fué comparado con el del ligante, y con el del Ni(acen), observando que las bandas de importancia del ligante permanecen sin alteración en el complejo, apareciendo una serie de bandas entre 400 y 800 cm^{-1} - características del Co(acen), no siendo muy intensas (figura 3.3.1.).

Por lo que respecta al análisis termogravimétrico (figura 3.3.2.) se propone la pérdida de dos moléculas de agua. Dicha pérdida de peso ocurre en un rango de temperaturas emprendidas entre 50 y 100°C., siendo estable hasta aproximadamente 150°C, donde inicia su descomposición.

En lo que concierne al espectro electrónico (figura -- 3.3.3.) y en comparación con el del acen, se observa un desplazamiento del máximo de absorción hacia una longitud de onda menor, esta aparece en 280 nm., con una $A = 0.171$ y un $\epsilon = 1.71 \times 10^3$ ($\text{mol}^{-1}\text{-cm}^2$) a una concentración de 10^{-5} M. La simetría de la señal y su corrimiento con respecto a la del ligante, sugiere que se debe al enlace metálico del L-M que haga que se presente una banda bien delineada.

Como se verá, no pudo sacarse el espectro de la parte del visible, debido principalmente al problema de solubilidad que presenta el Co(acen) a altas concentraciones, pero se espera un comportamiento similar al del Ni(acen).

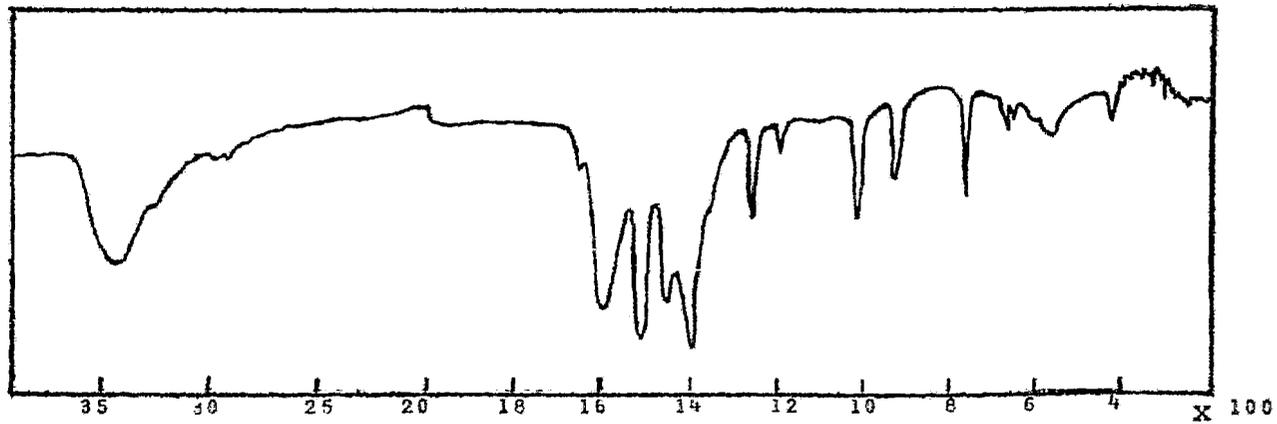


Figura 3.3.1.

Co(acen).

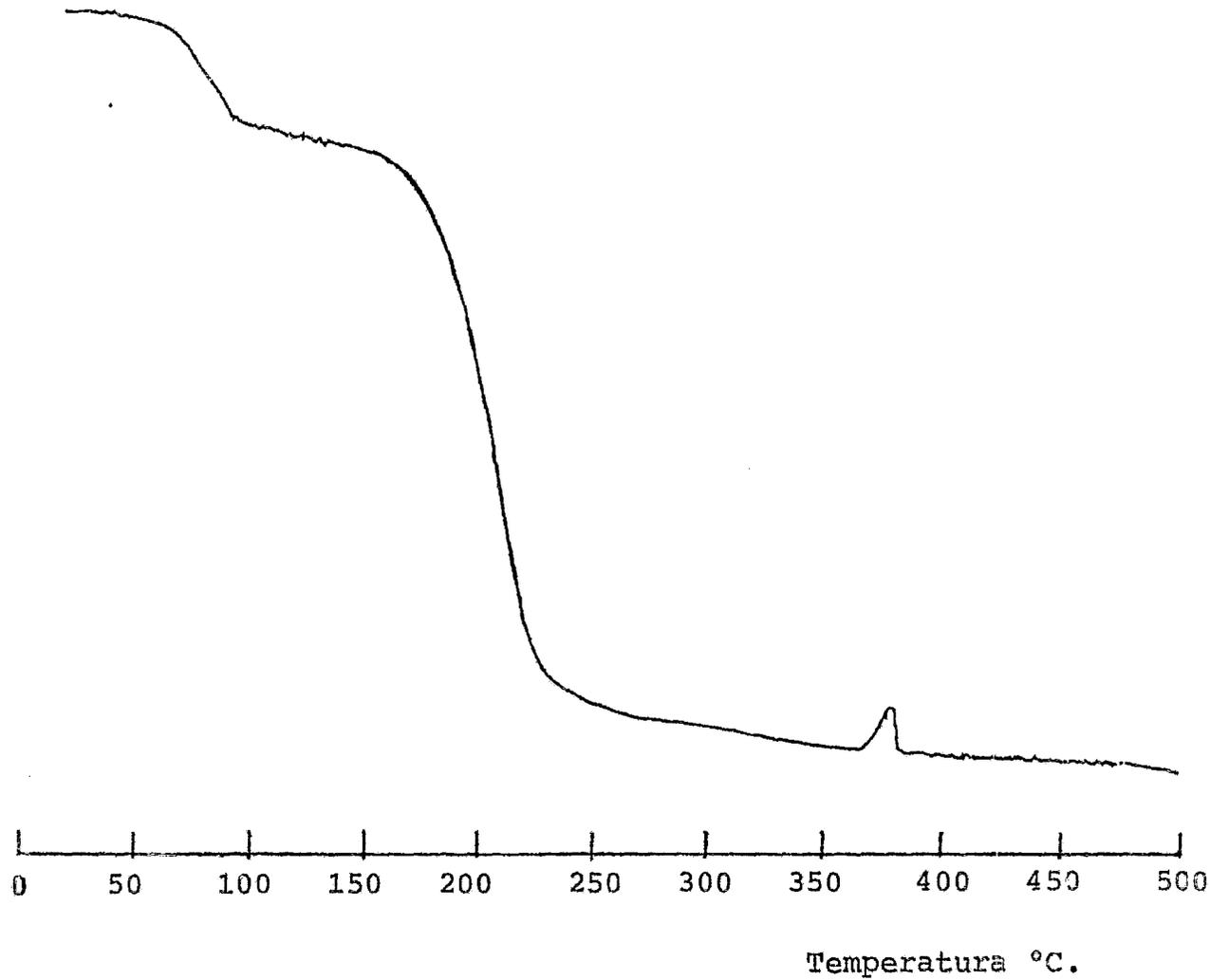


FIGURA 3.3.2.
(Colágeno).

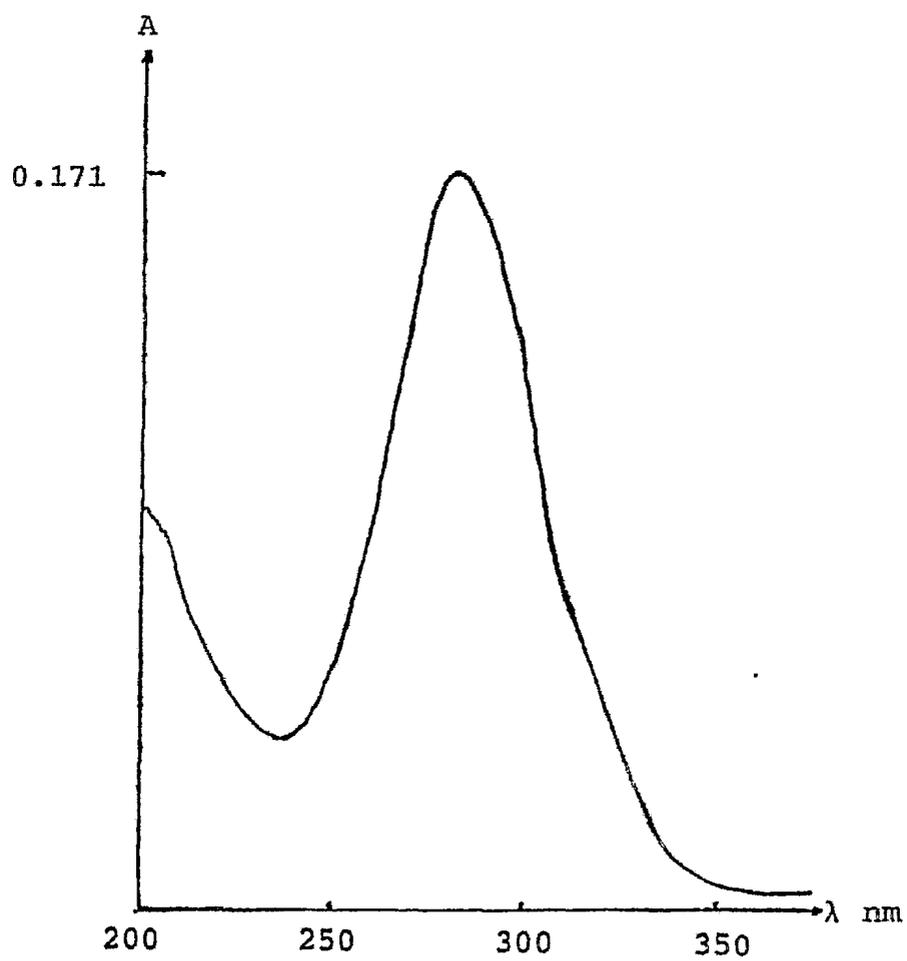


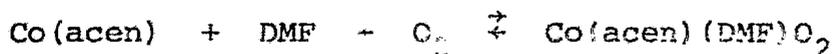
Figura 3.3.3.

Co(acen).

Con este complejo se hizo el estudio en solución al igual que con el Ni(acen), pero en éste ocurría un cambio de coloración en algunos disolventes de rosa a verde. De los disolventes usados, DMSO, DMF, MeOH, acetona y benceno, el cambio se presentaba en unos días, como se muestra a continuación:

Disolvente	días transcurridos
DMSO	30 días sin cambio.
DMF	2 días solución verde.
MeOH	30 días sin cambio.
Acetona	1 día solución verde.
Benceno	15 días solución verde.

En base a información teórica ⁽²⁵⁾ se ha visto que ocurre la siguiente reacción:



siendo reversible a bajas temperaturas.

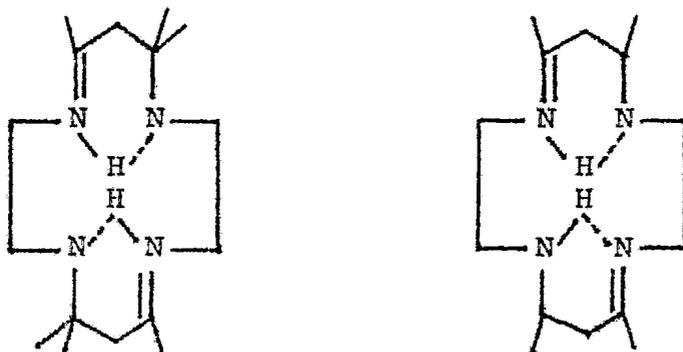
Consideramos que lo anterior ocurre debido a que el Co (II) tiene menos electrones en su entorno que el Ni (II) y por ello en éste último no ocurre la coordinación de moléculas de disolvente ni de ligantes de otro tipo.

Debido a los problemas que presenta el Co(acen) en cuanto a solubilidad y al equilibrio anterior, se suspendieron las pruebas, por lo que se sugiere para trabajos poste-

riores, realizar todo ensayo en atmósfera inerte.

3.4 enacen.

Por otro lado, en cuanto al macrociclo cerrado, se intentó su preparación de acuerdo a una técnica reportada ⁽⁸³⁾. En dicha técnica se describe la síntesis de un macrociclo - un poco diferente al bajo estudio. La diferencia consiste en poseer dos grupos metilos extras en su estructura. A continuación se muestran las estructuras del macrociclo sintetizado por la técnica reportada y el macrociclo objeto de este estudio:



Esta técnica fué probada obteniéndose buenos resultados tanto para la obtención del ligante como del complejo con Ni (II).

De acuerdo a estos resultados se decidió seguir dicha técnica, solo que partiendo de una cetona diferente que en este caso sería la 3-penten-2-ona. Debido a que no se produce en México este compuesto, se tuvo que sintetizar, teniendo bastantes dificultades para lograrlo, pues buscando

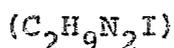
en la literatura no se encontró una técnica específica de -
síntesis de esta cetona. Sin embargo se intentó y se obtu-
vo un producto con características físicas similares al pro-
ducto deseado, claro que con cierto grado de incertidumbre.

Con este producto se intentó la síntesis del ligante,
el cual fué aislado y purificado para ser analizado por I.R.
y análisis elemental. Los resultados muestran que el ligan-
te no se obtuvo, que únicamente se llegó a la formación de
la especie amina (Yoduro de etilendiamina) promotora del -
producto final. En la tabla 3.4.1. se muestran los resulta-
dos de análisis elemental.

Por lo que respecta al espectro de I.R. (figura 3.4.1.)
y en base a datos reportados, se comprueba que las bandas
presentes en el mismo corresponden a esta especie.

Tabla 3.4.1.

Análisis elemental del Yoduro de
etilendiamina.



	calculado	teórico
6C	12.76	12.62
8H	4.78	4.84
6N	14.80	14.99
6I	67.66	67.55

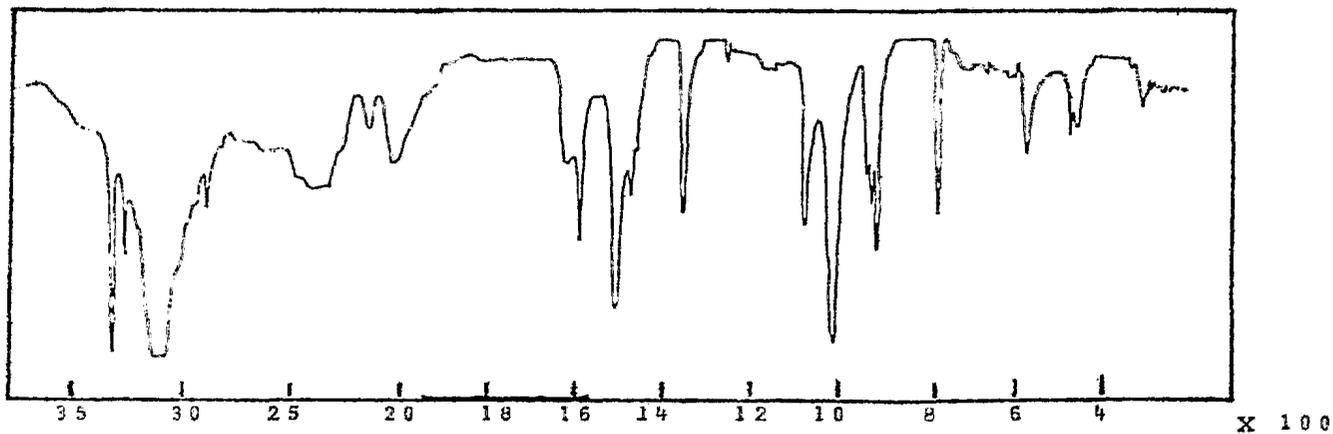


Figura 3.4.1.

Yoduro de etilendiamina.

IV. PARTE EXPERIMENTAL.

4.1. Acen (57)

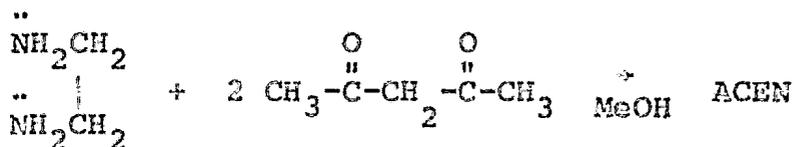
N,N'-etilenbis(acetilacetoniminato).

Preparación:

Se añaden 0.1 ml. (0.02 moles) de AcAc a 20 ml. de MeOH en un matraz erlenmeyer de 50 ml. A esta mezcla se adicionan 0.66 ml. (0.01 moles) de etilendiamina y se agita, produciéndose una reacción exotérmica. Se calienta por 20 min. y después de este periodo, la solución se enfría en hielo y se agrega agua hasta enturbiamiento por la aparición de un precipitado blanco. En caso de no haber precipitado, evaporar en rotavapor hasta la formación del mismo. Se filtra, seca y recristaliza de etanol.

Nota: Los reactivos deben utilizarse recién destilados.

Reacción:



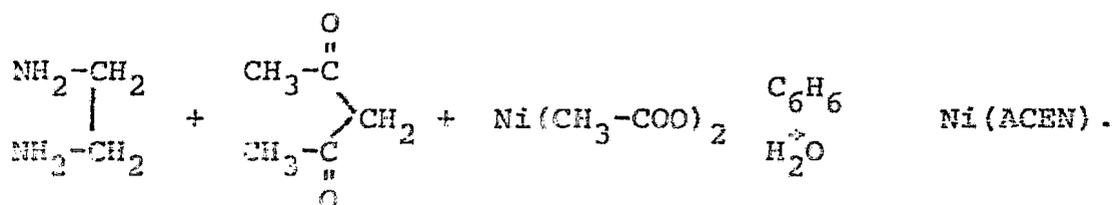
4.2. Ni(acen)

N,N'-etilenbis(acetilacetoniminato) Niquel (II).

Preparación:

Se preparan 10 ml. de una solución acuosa 1.0 M. de acetato de Niquel (II) y se agita hasta disolución completa de la sal. Se agrega 1.0 ml. (0.015 moles) de etilendiamina gota a gota y con agitación. La solución se torna violeta y entonces se añaden 1.6 ml. de AcAc (9.73×10^{-3} moles) y 10 ml. de benceno, notándose dos fases. Se coloca el matraz erlenmeyer en un agitador mecánico por 24 hrs. Después de esto, se filtra el sólido rojo formado al vacío. Se seca y recristaliza de etanol.

Reacción:



P.F. 199-199°C.

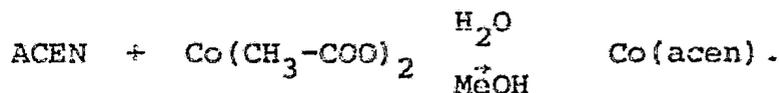
4.3. Co(acen)

N,N'-etilenbis(acetilacetoniminato) Cobalto (II).

Preparación:

Se disuelven 2.25 g. (0.01 moles) de acetato de Cobalto (II) en 20 ml. de agua hasta disolución completa. Después de esto se agregan 5 ml. de MeOH y se continúa agitando la solución durante 5 min. Al término de este periodo, se añade poco a poco 2.24 g. (0.01 moles) de acen y se agita por 1 hr., percibiéndose durante esta operación el desprendimiento de ácido acético (olor característico). Al finalizar ésta, se enfría y evapora la solución sin llevarla a sequedad. El precipitado resultante de color salmón, se filtra y recristaliza de MeOH.

Reacción:



P.f. 190°C d.

4.4. enacen (32).

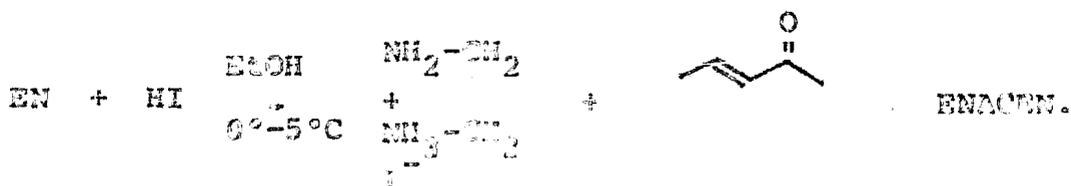
Yoduro de 5,7,12,14-tetrametil-1,4,8,11-tetra-
azaciclodecetra-4,11-dien-N¹, N⁴, N⁸, N¹¹ -

Niquel (II).

Preparación:

En un matraz bola de 100 ml. se colocan 0.1 moles (6.6 ml.) de etilendiamina en 10 ml. de EtOH y se enfrían en un baño de hielo. A esta solución se añade gota a gota 0.1 moles (18.1 ml. de HI al 47% incoloro). Debe tenerse cuidado de que no se eleve la temperatura, ya que la reacción es exotérmica. Terminada la adición, se añaden 15 ml. de 3-pent-2-ona, agitando y manteniendo la solución aún en hielo. Después de 30 min., si hay precipitado se filtra y seca. En caso de no haberse formado dichos cristales, se evapora un poco la solución hasta la formación de los mismos y se procede a lo anterior. El producto puede recristalizarse de EtOH o bien utilizarse crudo para el siguiente paso que es la formación del complejo.

Reacción:



4.5. Ni(enacen).

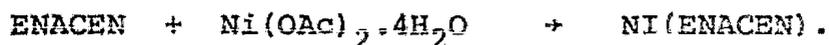
Yoduro de 5,7,12,14-tetrametil-1,4,8,11,-tetraaza-
ciclotetradeca-4,11-dien-N¹, N⁴, N⁸, N¹¹ Niquel (II)

Preparación:

Se colocan en un matraz bola de 100 ml. cantidades e-
quimolares de enacen y Ni(OAc)₂.4H₂O disueltos en 40 ml. de
EtOH, calentándose la solución anterior por 1 hr.

Después de ésto, se filtra la solución y el volumen se
reduce en rotavapor hasta la formación de cristales. Una -
vez que éstos aparezcan, se coloca el matraz en un baño de
hielo por 1 hr. o más. Se filtran, secan y recristalizan -
de EtOH.

Reacción:



Por lo que respecta al Ni(acen) se realizó la interacción con la mayoría de los disolventes citados en la tabla 3.2.1. con el complejo, a tres concentraciones diferentes: 2.5×10^{-3} M., 1.25×10^{-3} M. y 0.6×10^{-3} M., siguiendo su comportamiento por U.V. durante un mes a diferentes intervalos: 0 min., 1 hr., 2 hrs., 1, 2, 7, 15, 21 y 30 días. De lo anterior se seleccionó un disolvente (EtOH) para efectuar las siguientes pruebas:

. Interacción del complejo frente a la siguiente serie de ligantes: Cl^- , $\text{P}\emptyset_3$, SCN^- , OH^- , Py, CN^- y anilina, efectuada a T.A. y con una concentración ligante-complejo de 9.0 y 1.0712×10^{-4} M respectivamente, fijando la fuerza iónica con NaCl 10^{-1} M.

Las soluciones se prepararon como sigue: Para SCN^-

Sol. #	Ni(acen) ml.	SCN^- ml	NaCl ml
1	1	0	9
2	1	1	8
3	1	2	7
4	1	3	6
5	1	4	5
6	1	5	4
7	1	6	3
8	1	7	2
9	1	8	1
10	1	9	0

y en la misma forma para los demás ligantes.

- . Otra prueba fué con los mismos ligantes variar la concentración del complejo; en este caso se usó una solución 1.0712×10^{-2} M del complejo frente a una solución 9.0×10^{-2} M. del ligante.
- . Finalmente se trató de ver cualitativamente el efecto de la temperatura sobre el proceso de coordinación de los nuevos ligantes como sigue:

Sol.	Ni(acen) 10^{-2} M	NaCl 10^{-1} M	Ligante 10^{-2} M	Condiciones
a	5 ml.	10 ml.	0 ml.	T.A.
b	5 ml.	0 ml.	10 ml.	T.A.
c	5 ml.	10 ml.	0 ml.	60°C.
d	5 ml.	0 ml.	10 ml.	60°C.

Lo mismo se hizo con los otros ligantes.

Por lo que respecta al Co(acen) se realizó la interacción con los disolventes en los que fué soluble el complejo, (ver Tabla 3.3.1.) a tres concentraciones diferentes, - - - 2.0×10^{-3} M., 10^{-3} M. y 0.5×10^{-3} M., siguiendo su comportamiento por U.V. a diferentes intervalos (mismos que el caso anterior).

Técnicas empleadas.

El análisis termogravimétrico se practicó en un equipo de Análisis Térmico Diferencial Dupont 990 en atmósfera de nitrógeno a 6 cc/min. y con un incremento de temperatura de 5°C/min. en un intervalo desde 0°C-400°C.

Los espectros de I.R. fueron obtenidos en un Perkin Elmer 599B (4000-200 cm^{-1}), empleando pastillas de yoduro de Cesio.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns con termómetro adaptado para hacer lecturas hasta 400°C, no se hicieron correcciones a los valores obtenidos.

Los espectros electrónicos se obtuvieron por la técnica de reflectancia difusa, siendo medidos con muestras en solución, utilizando dos tipos de espectrofotómetros, uno Perkin Elmer 552 (190-750 nm) y otro Bausch & Lomb Spectronic 2000 (200-800 nm) en un intervalo de 700-200 nm. - - (14,200-50,000 cm^{-1}).

Los espectros de R.M.N. se obtuvieron en un espectrómetro Varian EM-390 de 90 mHz.

Todos los estudios anteriores se llevaron a cabo en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química. UNAM.

V. CONCLUSIONES.

La importancia de realizar este estudio radica en poder caracterizar una serie de ligantes y complejos, que dadas sus características, ayudarán a comprender el comportamiento de los compuestos naturales a los cuales se ha hecho referencia.

Es por ello, que el estudio de complejos en solución es de utilidad para conocer las posibilidades que presenta el mismo de coordinarse con el disolvente y, así poder saber si será estable o no. En este punto se sugiere un estudio termodinámico para complementar al anterior.

Por otro lado, como se observó el Ni(acen) presenta una estabilidad muy alta frente a prácticamente todos los nucleófilos. Sin embargo hay evidencias de que el CN^- puede romper el enlace metal-acen, ello puede sugerir que debe haber algún intermediario pentadentado. Este mecanismo se intentará determinar posteriormente.

Por lo que respecta a su estudio en solución, aparentemente existen dos fases cristalinas del Ni(acen), y aún cuando no se pudo aislar una de ellas, creemos que en lo futuro se logrará efectuar un estudio de ambas.

Asimismo, se piensa en la posibilidad que ofrecen este tipo de ligantes macrocíclicos para ser utilizados en Bioinorgánica, por sus características de poder estabilizar estados de oxidación no usuales en algunos metales que se en-

cuentran presentes en el organismo, además el hecho de poder comprobar la presencia de trazas de los mismos, les confiere en un futuro no muy lejano, la posibilidad de ser utilizados para detectar metales pesados que se encontraran en cantidades muy bajas en el organismo, para posteriormente, ser aislados. Tomando en cuenta lo anterior, se sugiere -- que el estudio se amplie hacia otros metales como hierro, mercurio, plomo, entre otros.

También existen posibilidades de utilizar dichos ligantes en el análisis cualitativo y cuantitativo, claro está, una vez que sus obtenciones sean baratas, por su capacidad de formar complejos estables y coloridos.

Hay una infinidad de complejos macrocíclicos, los cuales son similares al estudiado en el presente trabajo, con los cuales podría relacionarse el comportamiento y características que debería presentar dicho compuesto.

Como se ve, queda mucho trabajo aún por hacer ya que día con día se abren nuevas brechas en el campo de la investigación.

VI. BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA.

1. Archer, R.A.
Inorg. Chem. 2, 292, (1963).
2. Basolo, F. y Johnson, R. Química de los Compuestos de Coordinación. Ed. Reverté, S.A. Barcelona (1967).
3. Basolo, F. and Crumbliss, A.L.J.
J. Am. Chem. Soc. 92, (1) 55-65 (1970).
4. Basolo, F. et al
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 810-12 (1973).
5. Basolo, F.
J. Am. Chem. Soc. 95, 6497 (1973).
6. Basolo, F. et al
J. Am. Chem. Soc. 96, (2) 392-400 (1974).
7. Basolo, F. et al
Accounts of Chem. Res. 384-92 (1975).
8. Basolo, F. et al
Chem. Ref. 79, (2) 148-79 (1979).
9. Belcher, R. et al
J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 1127-44 (1973).
10. Busch, D. H. and Thompson, M.C.
J. Am. Chem. Soc. 84, 1762 (1962).

11. Busch, D.H. and Thompson, M.C.
J. Am. Chem. Soc. 86, 213 (1964).
12. Busch, D.H.
Record Chem. Prog. 25, (2) 107-26 (1964).
13. Busch, D.H. and Ochiai, E.
Inorg. Chem. 8, (7) 1474-85 (1969).
14. Busch, D.H. et al
Inorg. Chem. 11, (9) 1988-94 (1972).
15. Busch, D.H. et al
Inorg. Chem. 11, (12) 2893-2906 (1972).
16. Busch, D.H. and Zompa, L.J.
J. Am. Chem. Soc. 96, 4046 (1974).
17. Busch, D.H. et al
J. Am. Chem. Soc. 98, (7) 1752-62 (1976).
18. Busch, D.H. et al. Macrocyclic ligands and their metal complexes. Inorganic Syntheses V. XVIII Douglas, B.E. Ed. John Wiley & Sons. N.Y. (1978).
19. Busch, D.H. and Stevens, J.C.
J. Am. Chem. Soc. 102, (9) 3283-87 (1980).
20. Busch, D.H. et al
Inorg. Chem. 19, (10) 3148-67 (1980).
21. Calligaris, M. et al
Inorg. Chim. Acta 2, (4) 386-96 (1968).

22. Cariati, F. et al
J. Chem. Soc. Dalton 342-47 (1976).
23. Chirstensen, J.J. et al
Chem. Rev. 74, 351 (1974).
24. Collman, J.P. and Kittleman, E.T.
Inorg. Chem. 1, 499 (1962).
25. Cotton, F.A. and Wilkinson, G. Advanced Inorganic
Chemistry. A comprehensive Text. 4th. Edition, -
Pags. 133-799. John Wiley & Sons, N.Y. (1980).
26. Cummings, S.C. and Holtman, M.S.
Inorg. Chem. 15, (3) 660-65 (1976).
27. Curtis, N.F.
J. Chem. Soc. Pág. 4409 (1960).
28. Curtis, N.F.
Coord. Chem. Rev. 3, 3-47 (1968).
29. Curtis, N.F.
J. Chem. Soc. Dalton, 347 (1974).
30. Curtis, N.F. et al
J. Chem. Soc. Dalton, 68 (1978).
31. Fantucci, P. and Valenti, V.
J. Am. Chem. Soc. 98, (13) 3832-38 (1976).
32. Fleischer, E.B. and Klem, E.
Inorg. Chem. 4, 637 (1965).

33. Floriani, C. and Calderazzo, F.
J. Chem. Soc. (A), 946-53 (1969).
34. Gagné, R. R. and Ingle, D.M.
Inorg. Chem. 20, (2) 420-25 (1981).
35. Green, M. and Tasker, T.A.
Chem. Com. 518 (1968).
36. Haines, R.I. and McAuley, A.
Coord. Chem. Rev. 39, 77-119 (1981).
37. Hay, R.W. and Curtis, N.F.
Chem. Com. 524 (1966).
38. Hobday, M.D. and Smith, T.D.
Coord. Chem. Rev. 9, 145 (1973).
39. Holm, R.H.
J. Am. Chem. Soc. 82, 5632 (1960).
40. Holm, R.H. and Dudek, O.G.
J. Am. Chem. Soc. 83, 2099-2104 (1961).
41. Holm, R.H.
J. Am. Chem. Soc. 87, 2117 (1965).
42. Holm, R.H. and Everett, G.W. Jr.
Prog. in Inorg. Chem. 7, 83-214 (1966).
43. Holm, R.H. and Truex, P.J.
J. Am. Chem. Soc. 94, (13) 4529-38 (1972).

44. Holm, R.H. et al
Inorg. Chem. 12, (11) 2589-95 (1973).
45. Hughes, M.N. The Inorganic Chemistry of Biological Processes. 2nd. Edition. Ed. John Wiley & Sons. N.Y. (1972).
46. Huheey, E.J. Química Inorgánica. 2a. Edición. Ed. Harla, S.A. de C.V. México (1981).
47. Hurley, T.J. et al
Inorg. Chem. 6, 389 (1967).
48. Joergensen, J.B. et al
Structure and Bonding, 16 (1973).
49. Kaden, T.A. et al
Helv. Chim. Acta 65, (2) 587-94 (1982).
50. Kildahl, N.K. et al
Inorg. Chem. 18, (12) 3364-69 (1979).
51. Kolinski, R.A. and Korybut-Daszkiewicz, B.
Bull. de L'Acad. Pol. des Sci. 22, (8) 665-72 (1974).
52. Kolinski, R.A. and Korybut-Daszkiewicz, B.
Inorg. Chim. Acta 14, 237-45 (1975).
53. Layer, R.W.
Chem. Revs. 63, 489 (1963).

54. Lindoy, L.F. and Busch, D.H.
Prep. Inorg. Reactions 6, 1 (1971).
55. Lindoy, L.F.
Chem. Soc. Rev. 4, 421-41 (1975).
56. Lindoy, L.F. et al
J. Chem. Soc. Dalton, 1771-74 (1977).
57. Lindoy, L.F. et al
Inorg. Chem. 16, (8) 1962-68 (1977).
58. Lindstead, R.P. and Lowe, A.R.
J. Chem. Soc., 1022 (1934).
59. Lions, F. and Martin, K.V.
J. Am. Chem. Soc. 80, 3858 (1958).
60. Maki, G.
J. Chem. Phys. 29, 1129 (1958).
61. Mangia, A. and Parolari, G.
Anal. Chem. 48, (12) 1725-27 (1976).
62. Margerum, D.W. and Hinz, P.F.
Inorg. Chem. 13, (12) 2441-49 (1974).
63. Martel, A.E. et al
J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 170 (1958).
64. Martin, D.F.
Advances in Chem. Series 37, (14) 192-216
(1962).

65. Martin, D.F. et al
Inorg. Chem. 2, 587 (1963).
66. Martin, D.F. and Cantwell, F.F.
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1931-40 (1968).
67. Martin, Y.L. et al
J. Am. Chem. Soc. 96, (12) 4046-48 (1974).
68. McCarthy, J.P. et al
J. Am. Chem. Soc. 77, 5820-24 (1955).
69. McCarthy, J.P. and Martell, E.A.
Inorg. Chem. 6, (4) 781-87 (1967).
70. Melson, G.A. and Busch, D.H.
J. Am. Chem. Soc. 86, 4834 (1964).
71. Melson, G.A. and Busch, D.H.
J. Am. Chem. Soc. 84, 1706 (1965).
72. Moore, P. and Herron, N.
Inorg. Chim. Acta 36, 39-96 (1979).
73. Morgan, T.G. and Smith, J.D.M.
J. Chem. Soc. 127, 2030-37 (1925).
74. Morgan, G.T. et al
J. Chem. Soc., 912 (1926).
75. Olszewski, Z.J. and Martin, D.F.
J. Inorg. Nucl. Chem 26, 1577-87 (1964).

76. Sousa Healy Maria de and Rest, J. Antony
Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 21, 1-40
(1978).
77. Sutton, D. Electronic Spectra of Coordination
Compounds. Escuela de Espectroscopía. 2a. Part
te. División de Estudios de Posgrado. UNAM.
78. Tait, A.M. et al
Inorg. Chem. 15, (4) 934-39 (1976).
79. Uden, P.C. and Blessel, K.
Inorg. Chem. 12, 352-6 (1973).
80. Ueno, K. and Martell, E.A.
J. Phys. Chem. 59, 998-1004 (1955).
81. Ueno, K. and Martell, E.A.
J. Phys. Chem. 61, (3) 257-61 (1957).
82. Ugo, R. et al
J. Chem. Soc. Dalton 757-63 (1977).
83. Urbach, F.L. and Arnold, M.
J. Chem. Ed. 54, (9) 580-2 (1977).
84. Veillard, A. et al
J. Am. Chem. Soc. 98, (19) 5789-800 (1976).
85. Vigee, S.G. et al
Inorg. Chim. Acta 35, 255-9 (1979).

86. Weiher, J.F. and Su, A.C.L.
Inorg. Chem. 7, 176 (1968).