



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPUESTOS DE COORDINACION CON UN NUEVO LIGANTE TETRADENTADO N. N. O. O"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
JOSE GERARDO MOLINA CARMONA

México, D. F.

1987



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 está 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.

ABREVIACIONES

en = etilendiamina

P.F. = punto de fusión

IR = infrarrojo

RMN = resonancia magnética nuclear

ppm = partes por millón

SIMBOLOS

°C = grados centígrados

δ = desplazamiento químico

M^+ = ion molecular

m/e = relación masa/carga

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	2
CAPITULO I	
ANTECEDENTES	3
CAPITULO II. RESULTADOS.	
2.1 REACCION DE FORMACION DEL LIGANTE	15
2.2 REACCIONES DE FORMACION DE LOS COMPUESTOS	
DE Ni, Pd y Pt	21
2.2.1 REACCION DE FORMACION DEL COMPUESTO	
DE Ni	26
2.2.2 REACCION DE FORMACION DEL COMPUESTO	
DE Pd	27
2.2.3 REACCION DE FORMACION DEL COMPUESTO	
DE Pt	31
2.3 REACCIONES ORIENTADAS HACIA LA FORMACION	
DE COMPUESTOS CICLICOS	38

CONTENIDO

	Página
CAPITULO III. DISCUSION Y CONCLUSIONES	
3.1 REACCION DE FORMACION DEL LIGANTE	41
3.2 REACCIONES DE FORMACION DE LOS COMPUESTOS	
DE Ni, Pd y Pt	56
3.3 CONCLUSIONES	68
CAPITULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
4.1 REACTIVOS Y EQUIPO	69
4.2 SINTESIS DEL LIGANTE	71
4.3 SINTESIS DE LOS COMPUESTOS	
DE Ni, Pd y Pt	74
4.3.1 SINTESIS DEL COMPUESTO DE Ni	74
4.3.2 SINTESIS DEL COMPUESTO DE Pd	75
4.3.3 SINTESIS DEL COMPUESTO DE Pt	77
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	78

INTRODUCCION

El campo de la Química de Coordinación de compuestos con ligantes macrocíclicos empezó a cobrar un interés muy grande a partir de los inicios de los años '70. Desde entonces se han sintetizado un gran número de ligantes macrocíclicos que se coordinan a iones metálicos y que pueden servir como modelos para especies importantes desde el punto de vista biológico.

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de dos nuevos ligantes azometínicos tetradentados N,N,O,O que pueden servir como intermediarios en la síntesis de ligantes macrocíclicos del tipo tetraaza. También se discute el comportamiento de uno de los ligantes cuando éste se coordina a los iones metálicos Ni(II), Pd(II) y Pt(II). Finalmente, también se describen brevemente los resultados obtenidos al efectuar algunas reacciones con el objetivo de obtener algunos compuestos cíclicos.

OBJETIVOS

Como objetivos principales de este trabajo se plantearon los dos siguientes:

- 1.- Sintetizar y caracterizar un nuevo ligante azometínico tetradentado N,N,O,O.
- 2.- Sintetizar y caracterizar una serie de compuestos de coordinación con el nuevo ligante y metales como Ni(II), Pd(II) y Pt(II) para hacer un estudio comparativo de su comportamiento y propiedades.

Como objetivo secundario se planteó la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con un ligante macrocíclico del tipo tetraaza a partir de los compuestos que se obtuvieran como consecución del segundo objetivo principal.

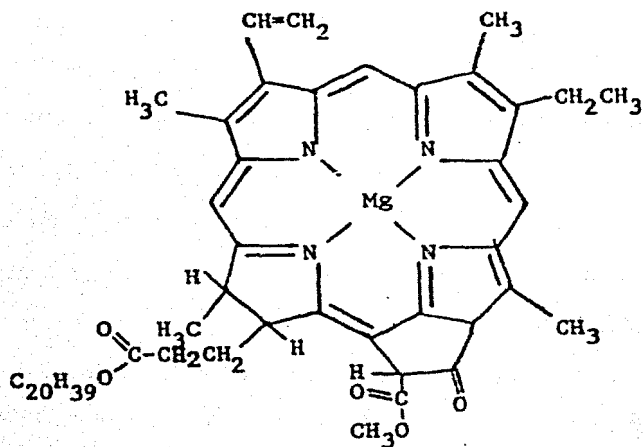
CAPITULO I

ANTECEDENTES.

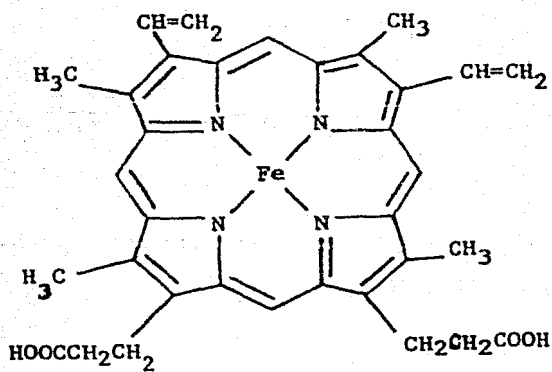
Uno de los factores que ha influido en el crecimiento del interés en compuestos de coordinación con ligantes macrocíclicos tetradentados ha sido su aplicación como modelos para algunos sistemas de importancia biológica⁽¹⁾ que contienen ligantes macrocíclicos naturales⁽²⁾. Como ejemplo de estos sistemas, tenemos a la clorofila y al grupo hemo de la hemoglobina y la mioglobina, cuyas reacciones son de extrema importancia. (ver figura 1).

En un principio, los ligantes macrocíclicos eran especies muy raras. El anillo de porfina de las hemoproteínas, los compuestos de coordinación de magnesio con ligantes macrocíclicos naturales en la clorofila y sus derivados, y el anillo de corrina de la vitamina B₁₂, eran ya bien conocidos y habían sido estudiados extensamente. Sin embargo, el único ligante sintético de este tipo era la ftalocianina, pigmento cuya estructura esta relacionada con la de la porfina. La existencia en la naturaleza de este tipo de anillos que desempeñan papeles cruciales como los de las hemoproteínas, la clorofila, y la vitamina B₁₂, sugiere que debe haber asociada alguna ventaja con su estructura macrocíclica.

Considerando lo anterior, surge la siguiente pregunta: ¿qué es lo que ha



A) CLOROFILA A



B) GRUPO HEMO

Figura 1.- Sistemas biológicos importantes que presentan ligantes macrocíclicos naturales.

ce especiales a los macrociclos como ligantes? Esta pregunta no se puede afrontar de manera simple mediante estudios con productos naturales, debido a la complejidad de las estructuras de estos ligantes.

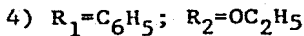
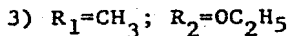
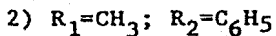
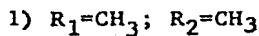
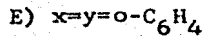
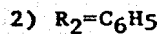
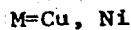
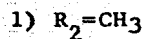
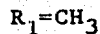
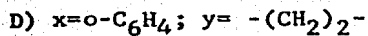
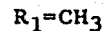
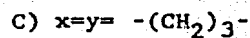
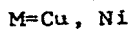
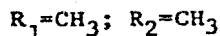
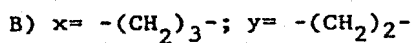
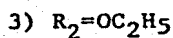
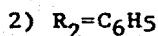
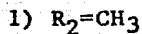
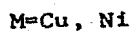
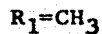
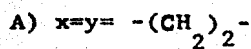
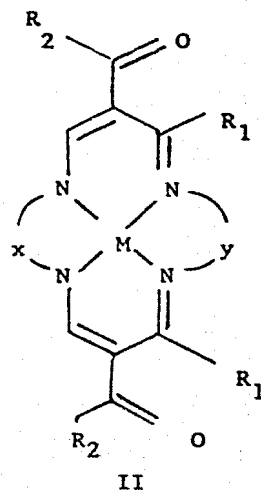
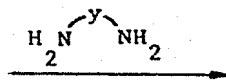
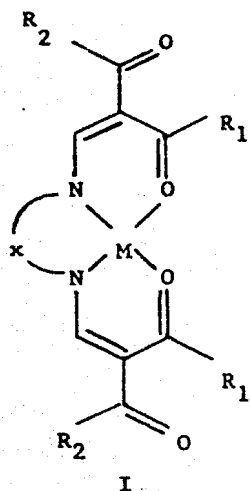
Los nuevos ligantes macrocíclicos sintéticos han proporcionado la oportunidad de definir y elaborar las formas en que la naturaleza cíclica del ligante confiere propiedades especiales a sus compuestos metálicos.

La mayor parte de los ligantes macrocíclicos sintetizados en un principio no eran lo idealmente adecuados para efectuar estudios dirigidos a la elucidación de las ventajas especiales de las estructuras macrocíclicas, debido a que se obtenían estructuras muy complicadas, como resultado de las condiciones en que se llevaban a cabo estas síntesis.

Dentro de todos los compuestos de coordinación, aquéllos que contienen ligantes macrocíclicos del tipo tetraaza parecen ser los más apropiados para estudiarse, ya que los conocimientos obtenidos de ellos pueden ser los que más fácilmente se transfieran al entendimiento de productos naturales.

Uno de los primeros investigadores interesados en la síntesis de compuestos con ligantes macrocíclicos del tipo tetraaza, fue Jäger⁽³⁾, quien a partir de compuestos de coordinación con ligantes abiertos tetradentados del tipo N,N,O,O, obtuvo una serie de compuestos con ligantes macrocíclicos y los metales Cu y Ni.

En el esquema I se muestra la serie de compuestos sintetizados por Jäger durante los años '60.

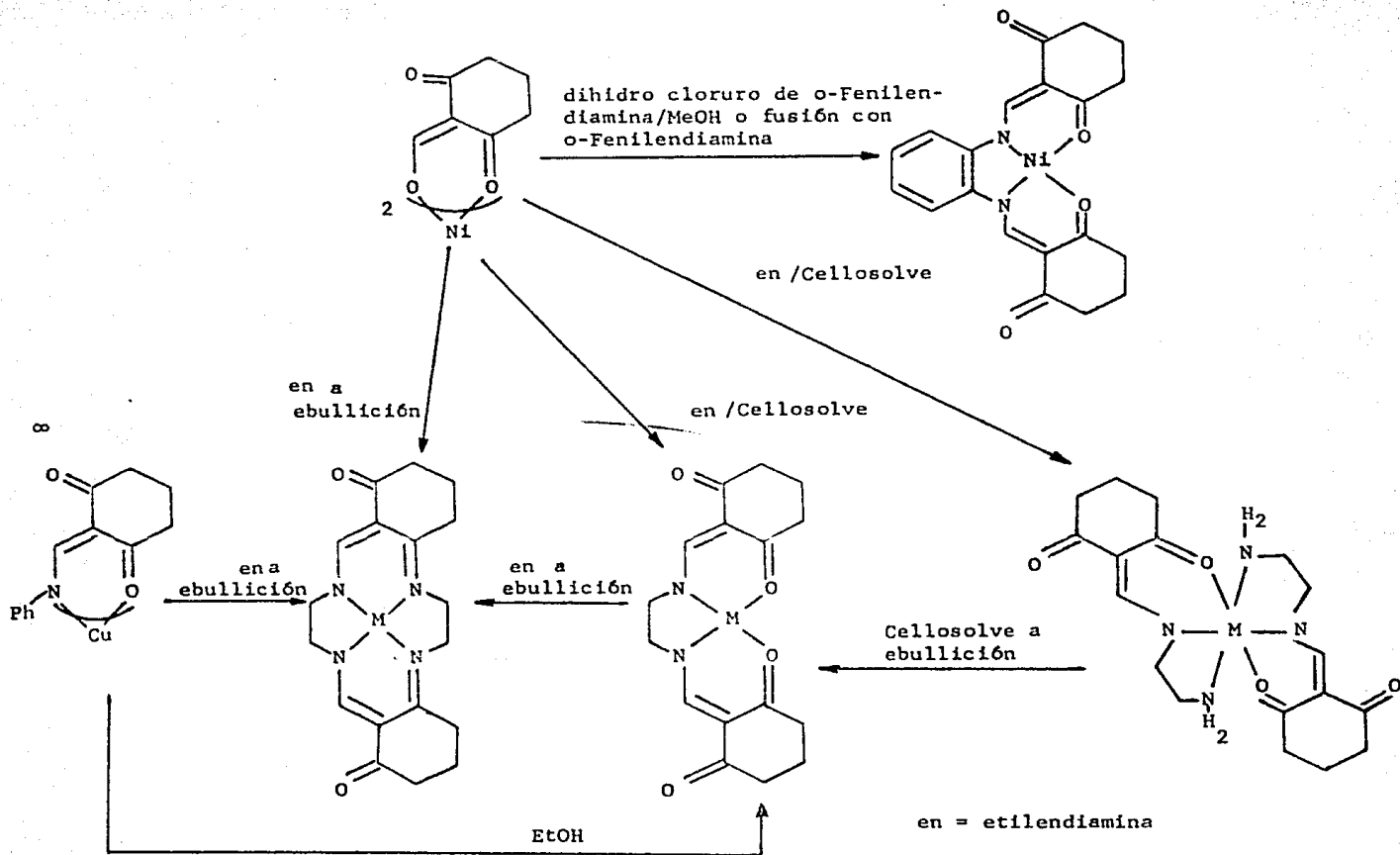


Esquema I.- Serie de compuestos sintetizados por Jäger.

A partir de los primeros trabajos efectuados por Jäger, el interés en este tipo de compuestos con ligantes macrocíclicos ha ido en aumento, principalmente, como ya se mencionó, debido a su aplicación como modelos para explicar el comportamiento de algunos sistemas biológicos.

En 1969, Bamfield⁽⁴⁾ llevó a cabo una serie de reacciones mediante las cuales obtuvo algunos compuestos con ligantes abiertos del tipo N,N,O,O. Algunos de estos compuestos fueron utilizados posteriormente como intermediarios para la síntesis de compuestos similares a los sintetizados por Jäger. Esta secuencia de reacciones se resume en el esquema II.

Un año más tarde, Black y Lane⁽⁵⁾ sintetizaron un diamino-dialdehído con el que lograron obtener una serie de compuestos de Ni(II), mediante su condensación con etilendiamina, o-fenilendiamina, y 1,8-diaminonaftaleno. La estructura de este ligante se muestra en la figura 2.



Esquema II.- Secuencia de reacciones efectuadas por Bamfield.

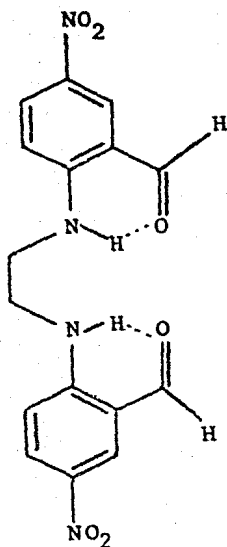


Figura 2.- Diamino-dialdehído sintetizado por Black y Lane.

Posteriormente Truex y Holm⁽⁶⁾ sintetizaron varios compuestos de Cu(II) y Ni(II) con un nuevo ligante (figura 3) y sus derivados dehidrogenados.

Un año después Kerwin y Melson⁽⁷⁾ efectuaron algunos intentos de síntesis de compuestos con ligantes macrocíclicos mediante la condensación de algunas diaminas y el grupo carbonilo de compuestos con ligantes tetradentados acíclicos del tipo N,N,O,O. Los resultados obtenidos demostraron que como consecuencia de las reacciones efectuadas se obtuvieron compuestos con ligantes macrocíclicos, así como compuestos con ligantes no cíclicos.

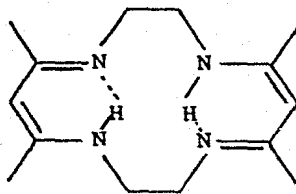


Figura 3.- Ligante empleado por Truex y Holm para la síntesis de compuestos de Cu(II) y Ni(II).

Como continuación de este trabajo, Bonfoey y el mismo Melson⁽⁸⁾ efectuaron estudios en algunos compuestos para determinar, entre otras cosas, - el modo de coordinación de los ligantes en los derivados obtenidos y la influencia de los grupos sustituyentes en los mismos, que dan origen a los sistemas con ligantes macrocíclicos.

Es importante señalar que en todos los casos, el sustituyente que se encuentra en la posición meso en el ligante N,N,O,O, juega un papel determinante en las reacciones de condensación con diaminas.

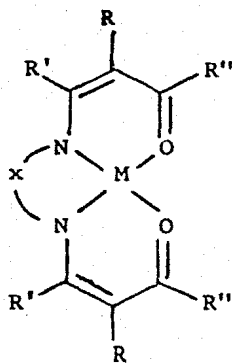


Figura 4.- Substituyente R determinante en las reacciones de condensación con diaminas.

Se ha observado que es necesario que dicho substituyente contenga un grupo carbonilo para que se pueda llevar a cabo la ciclización del ligante - no cíclico.

Al respecto, Funke y Melson⁽⁹⁾ hicieron estudios de tipo cinético en compuestos del tipo I (esquema I) para tratar de establecer la manera en que el grupo carbonilo no coordinado participa en la reacción de ciclización de compuestos con ligantes tetradentados N,N,O,O.

Los resultados de este estudio indicaron que existe un intercambio entre

los grupos carbonilo coordinados y los no coordinados. Sin embargo, mediante estudios efectuados por RMN ¹H, se encontró que este intercambio es mínimo y que los grupos carbonilo pasan un tiempo considerable en su lugar en términos de la escala de tiempo de RMN.

En 1976 Pillsbury y Busch ⁽¹⁰⁾ reportaron la síntesis y el uso de ligantes (figura 5) para preparar compuestos de Ni y estudiar los factores que determinan la capacidad de un ion metálico para desarrollar su función en una metaloproteína.

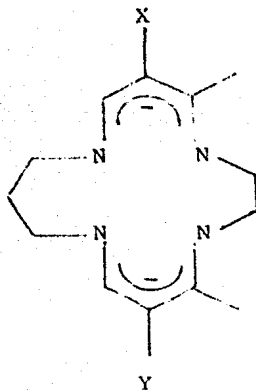


Figura 5.- Estructura general de los ligantes sintetizados por Pillsbury y Busch.

Más tarde, Stevens y Busch⁽¹¹⁾ efectuaron estudios con una nueva serie - de compuestos de Co(II) (figura 6), los cuales presentan comportamientos de enlace con el oxígeno, comparables a los presentados por las coboglobinas.

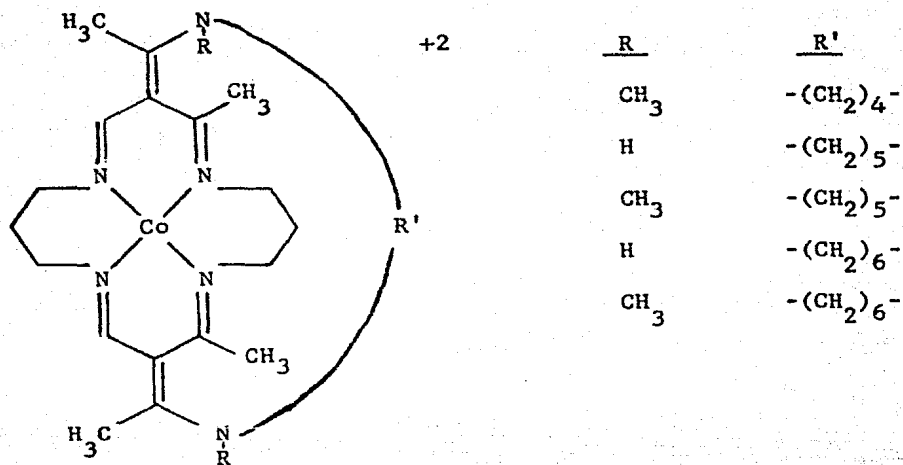
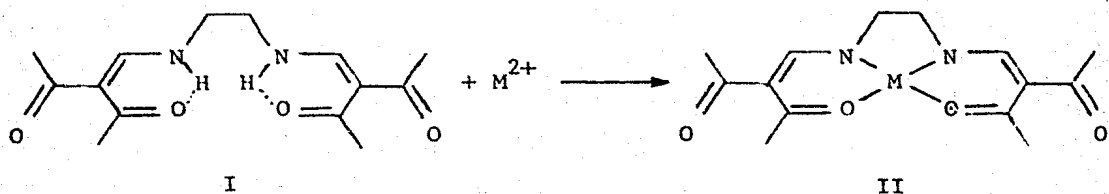


Figura 6.- Serie de compuestos de Co(II) sintetizados por Stevens y Busch.

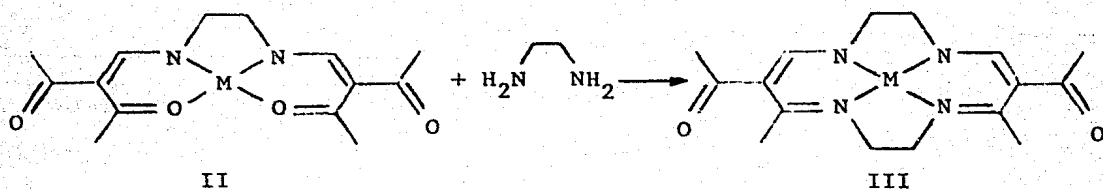
Un año más tarde, Herron y Busch⁽¹²⁾ sintetizaron un compuesto de Fe(II) con un ligante similar al de la figura anterior. Dicho compuesto se une reversiblemente al oxígeno y presenta un comportamiento similar al de la oxihemoglobina.

En años un poco más recientes, López-Morales^(13,14) efectuó la síntesis de compuestos con ligantes tetradentados acíclicos N,N,O,O, empleando - los iones metálicos Fe(II), Co(II), Pd(II) y Pt(IV). Mediante la condensación de algunos de estos compuestos con etilendiamina, logró obtener - derivados con el ligante macrocíclico correspondiente.

En el esquema III se muestra la secuencia de reacciones efectuadas por - López-Morales.



- a) M = Co, 3H₂O
- b) M = Pd
- c) M = Pt(IV), 2Cl



- a) M = Fe
- b) M = Pd

Esquema III.- Secuencia de reacciones efectuadas por López-Morales.

CAPITULO II

RESULTADOS.

2.1 REACCION DE FORMACION DEL LIGANTE.

La reacción de formación del ligante consistió en la condensación de una diamina primaria con uno de los grupos carbonilo de una dicetona para obtener un compuesto con grupos imino, conocidos como bases de Schiff.

Se puede decir que la reacción procede sin ningún problema, siempre y cuando las condiciones de temperatura y tiempo de la misma sean las adecuadas, ya que un exceso de temperatura y/o tiempo de reacción podrían dar como resultado la obtención de especies poliméricas.

Como primer resultado de la reacción siempre se obtuvo un producto semi-sólido de color café rojizo, el cual resultó ser en realidad una mezcla de varios productos, algunos de ellos tal vez poliméricos.

De esta mezcla se pudieron aislar por cromatografía en columna dos productos, uno de los cuales se obtuvo en mayor cantidad que el otro, y con el cual se prepararon posteriormente los compuestos con los metales.

El compuesto obtenido en mayor cantidad, al cual se hará referencia como COMPUESTO A, fue caracterizado mediante análisis elemental, espectroscopía de IR, RMN ^1H , masas y RMN ^{13}C . (ver figuras 7, 8, 9, 10 y 11).

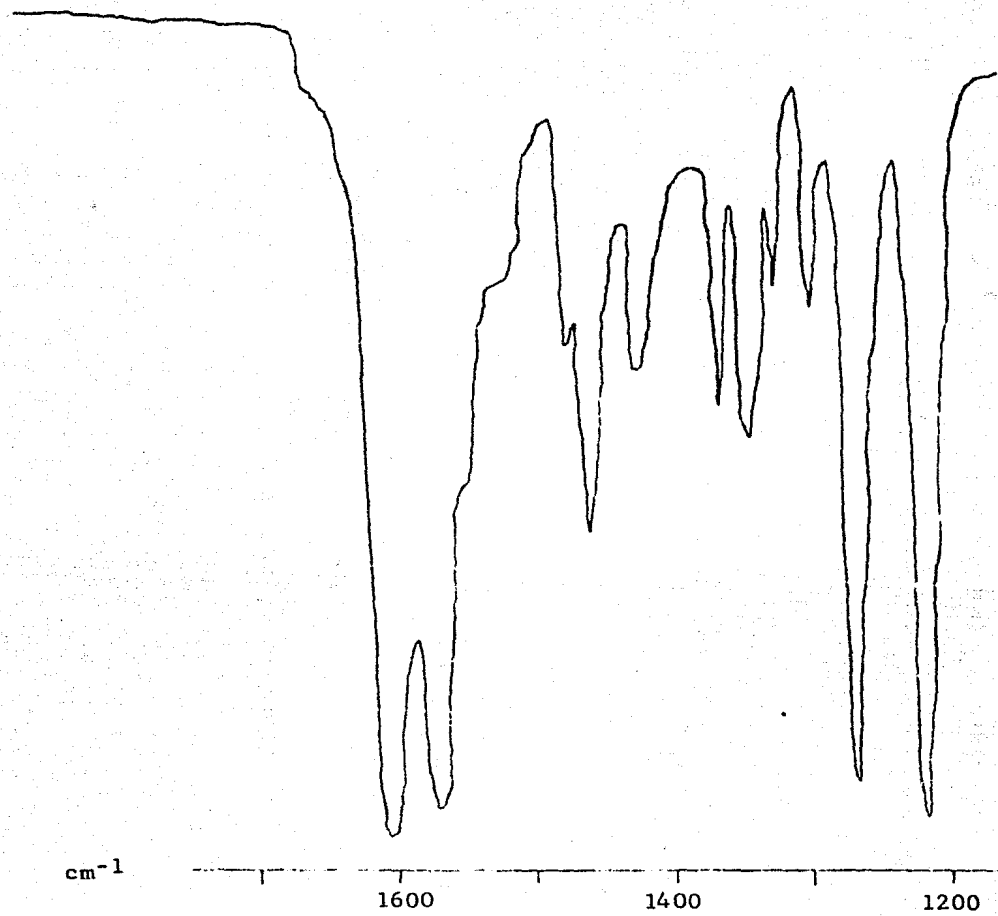


Figura 7.- Espectro de IR en pastilla de KBr del COMPUESTO A.

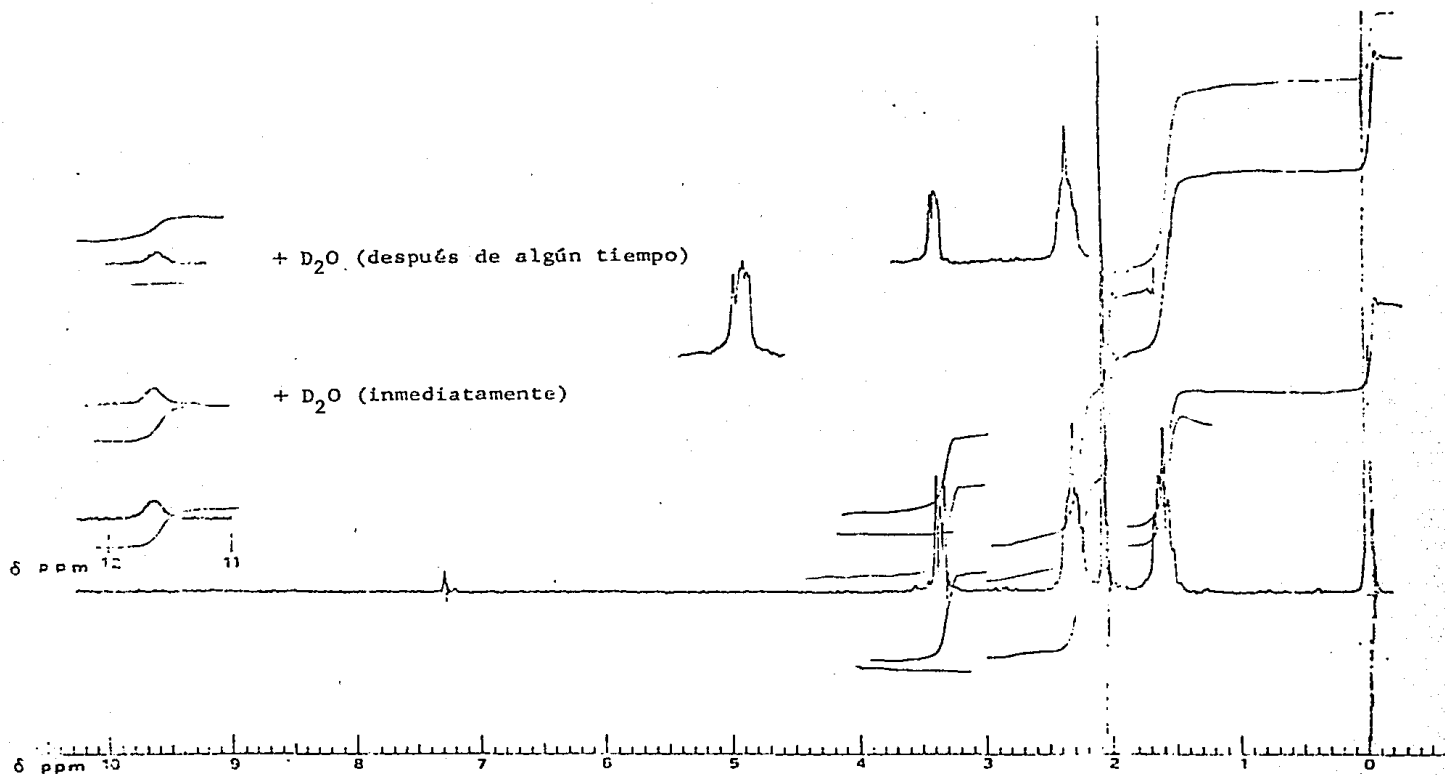


Figura 8.- Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 del COMPUESTO A.

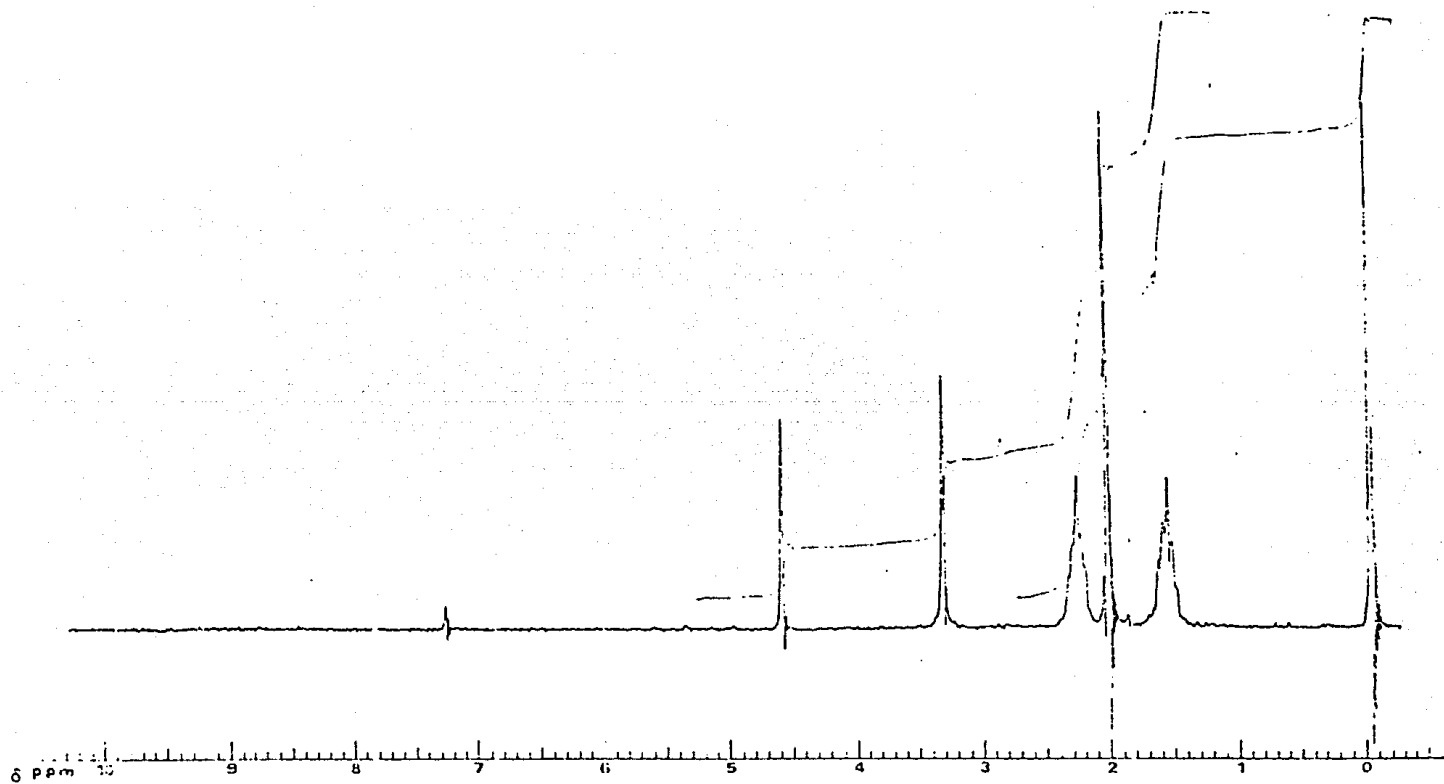


Figura 9.- Espectro de RMN ^1H del COMPUESTO A
después de intercambio total con D_2O .

FRN 5379	SPECTRUM 36		RETENTION TIME 2.6	
LARGST 4:	152.3, 100.0	43.1, 40.7	153.2, 35.0	138.1, 22.9
LAST 4:	305.3, 3.2	306.3, .5	328.3, .2	365.3, .2
PAGE 1 Y = 1.00				

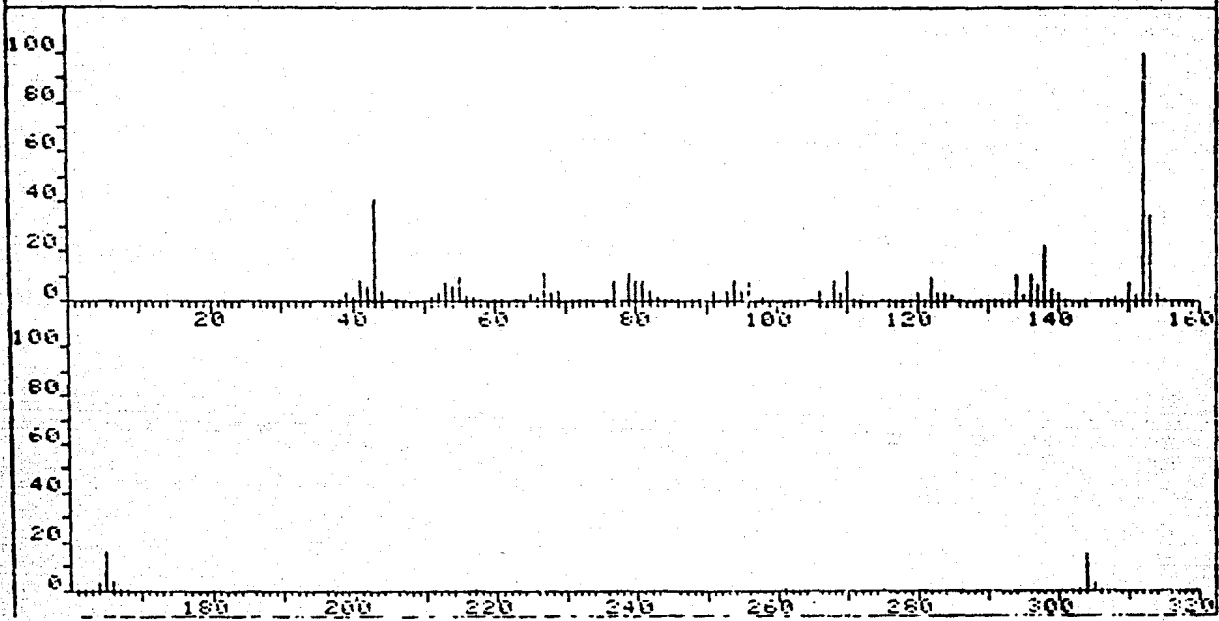


Figura 10.- Espectro de masas del COMPUESTO A.

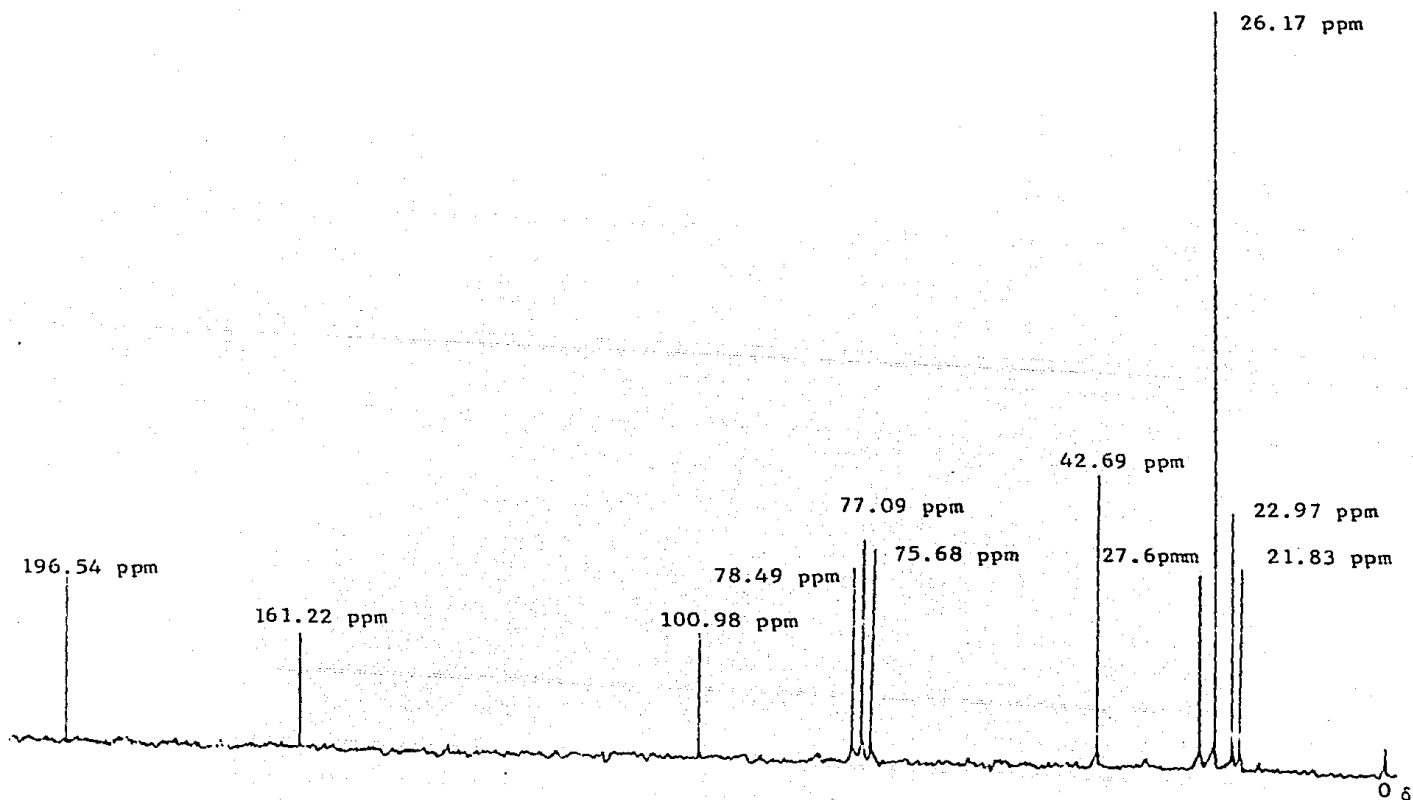


Figura 11.- Espectro de RMN ^{13}C en CDCl_3 del COMPUESTO A.

Por otra parte, el compuesto obtenido en menor cantidad y al cual se hará referencia como COMPUESTO B fue caracterizado empleando las mismas técnicas que se usaron para caracterizar al COMPUESTO A, a excepción de análisis elemental y RMN ^{13}C debido a que la cantidad obtenida no lo permitió. (ver figuras 12, 13 y 14).

En la tabla I se muestran algunas de las propiedades de los dos compuestos, así como algunos datos obtenidos a partir de las técnicas empleadas para su caracterización.

2.2 REACCIONES DE FORMACION DE LOS COMPUESTOS DE Ni, Pd y Pt.

Antes de pasar a los resultados obtenidos en las reacciones de formación de estos compuestos es importante hacer una nota aclaratoria respecto a la estabilidad del ligante. Este puede descomponerse fácilmente bajo las siguientes condiciones: demasiado tiempo en disolución (aproximadamente más de un día), calentamiento excesivo durante el tiempo de reacción y exposición a la luz y/o el aire. Es por esto que todas las condiciones anteriores trataron de evitarse al máximo durante las reacciones que se llevaron a cabo para la obtención de los compuestos de Ni, Pd y Pt.

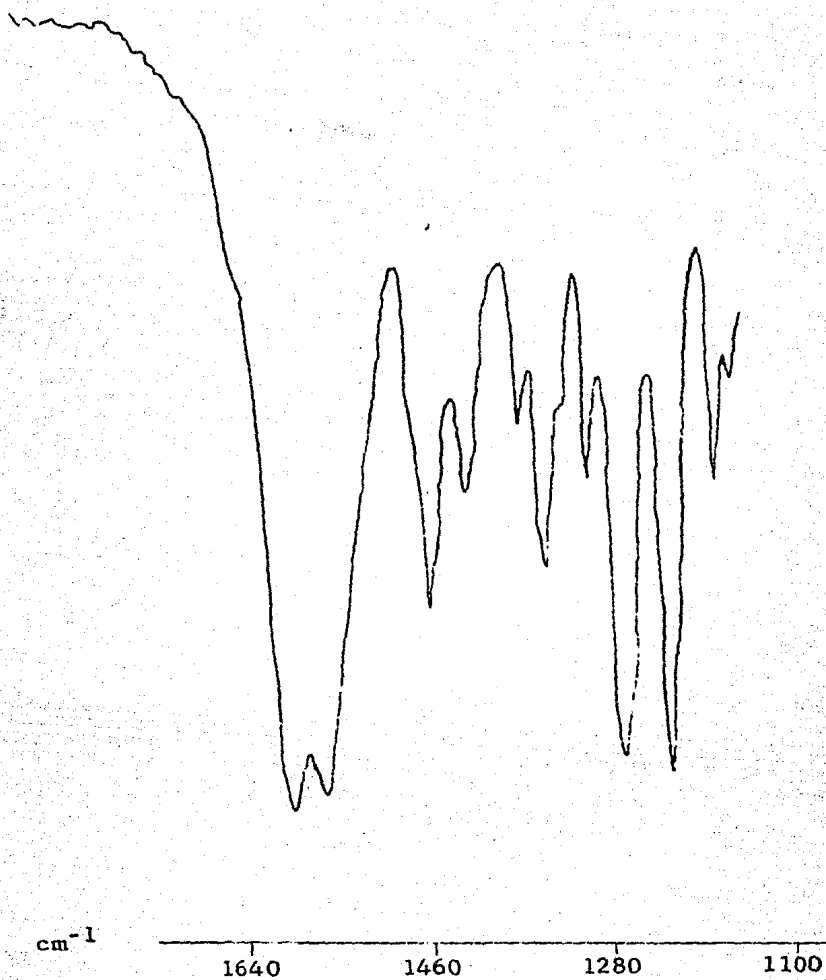


Figura 12.- Espectro de IR en pastilla de KBr del COMPUESTO B.

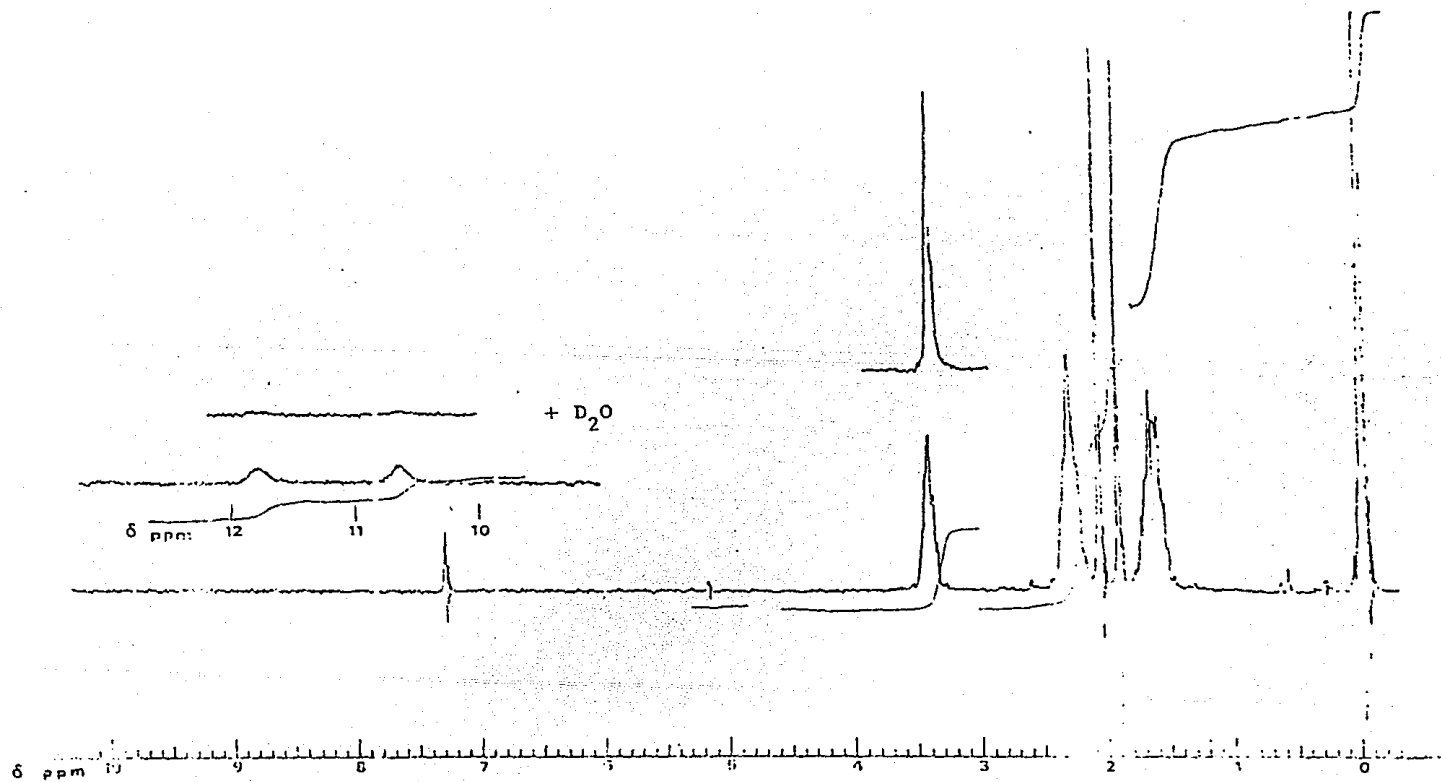


Figura 13.- Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 del COMPUESTO B.

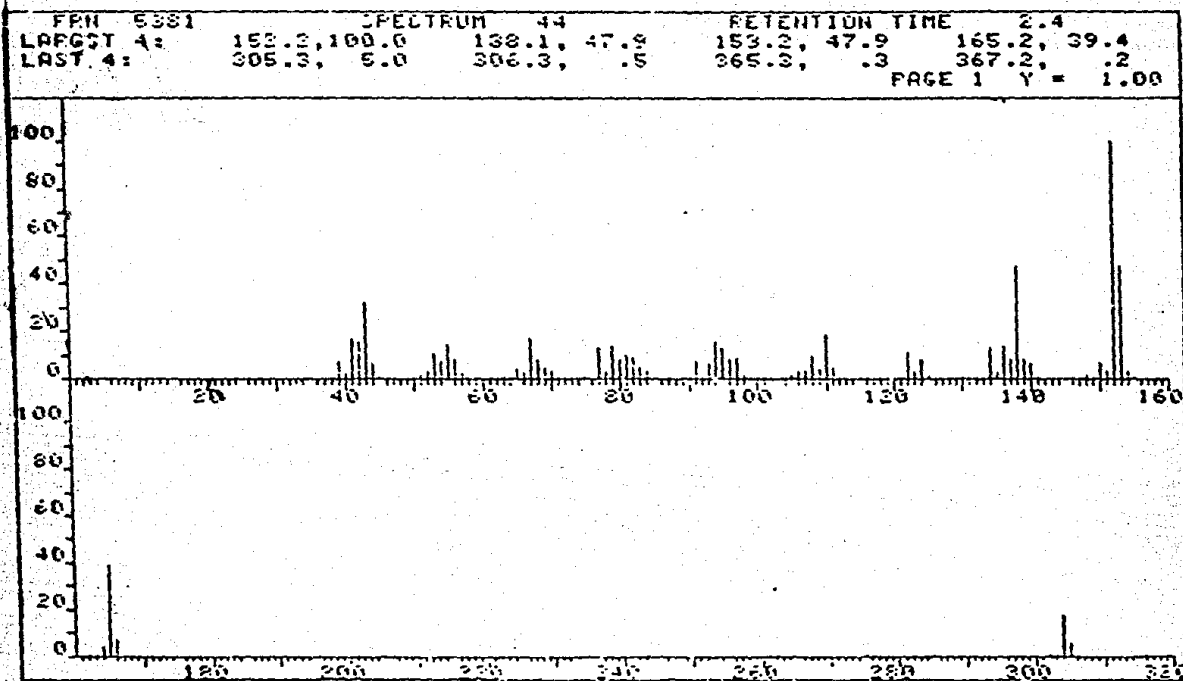


Figura 14.- Espectro de masas del COMPUESTO B.

COMPUESTO	COLOR	P.F.	%C		%H		%N		Mt	
			CALC.	OBT.	CALC.	OBT.	CALC.	OBT.	CALC.	OBT.
A	amarillo	145°C	71.05	70.70	9.21	9.48	9.21	9.45	304	304
B	blanco	100°C	71.05	--	9.21	-	9.21	-	304	304

Tabla I. Productos obtenidos en la reacción de formación del ligante y algunas de sus propiedades.

2.2.1 REACCION DE FORMACION DEL COMPUESTO DE Ni.

El primer metal con el que se hizo reaccionar al ligante para obtener un compuesto de coordinación fue el níquel.

La técnica empleada inicialmente consistió en disolver el ligante en metanol y hacerlo reaccionar con una disolución acuosa de perclorato de níquel hexahidratado. De esta reacción se obtuvo un producto cuyo análisis elemental no correspondía a la fórmula del compuesto esperado; de igual manera el espectro de IR indicaba que no se había formado el compuesto - esperado.

A continuación se llevó a cabo otra reacción empleando la técnica mencionada anteriormente, pero utilizando cloruro de níquel hexahidratado en lugar del perclorato. Al igual que en el caso anterior, el análisis elemental del compuesto obtenido no coincidió con la fórmula esperada. Por medio del análisis de IR tampoco se encontraron bandas características - que hicieran pensar en la formación del compuesto esperado.

Las reacciones mencionadas anteriormente se efectuaron con el producto - obtenido directamente de la reacción de formación del ligante, es decir, la mezcla de la cual se separaron posteriormente los dos isómeros (COMPUESTOS A Y B). Las reacciones que se describen a continuación se llevaron a cabo con el COMPUESTO A.

La primera reacción consistió en disolver en agua perclorato de níquel - hexahidratado y agregarle una disolución metanólica del ligante. En esta ocasión no se llevó a cabo ninguna reacción, ya que después de que la -

mezcla se dejó refluir durante algunos minutos se recuperó el ligando libre.

Finalmente se empleó una técnica que será descrita detalladamente en la parte experimental de este trabajo y que consistió en la reacción del ligante con acetato de níquel tetrahidratado en presencia de un exceso de acetato de sodio. La reacción fue inmediata y no presentó ninguna complicación.

El producto obtenido con un rendimiento del 38% es de color verde oscuro y funde con descomposición a 210-215 °C. Para la caracterización del compuesto se empleó análisis elemental, espectroscopía de IR, RMN ^1H y masas. (ver figuras 15, 16 y 17).

2.2.2 REACCION DE FORMACION DEL COMPUESTO DE Pd.

La reacción de formación del compuesto de paladio fue rápida y sencilla al igual que la reacción de formación del compuesto de níquel.

El procedimiento para llevar a cabo la reacción fue el mismo con el que se efectuó la reacción con níquel, es decir, el último descrito en el punto anterior, pero empleando tetracloropaladato (II) de potasio como fuente del ion metálico.

El producto obtenido es de color café oscuro y fue caracterizado mediante análisis elemental, espectroscopía de IR, RMN ^1H y masas. (ver figu--

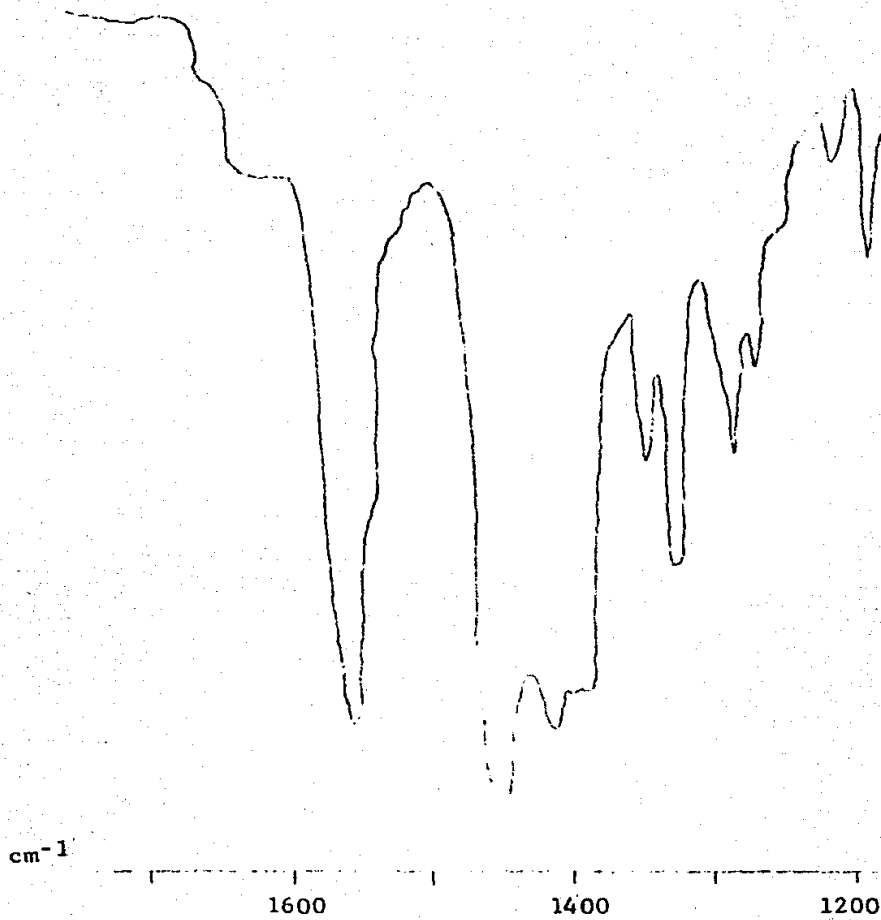


Figura 15.- Espectro de IR en pastilla de KBr del compuesto de Ni.

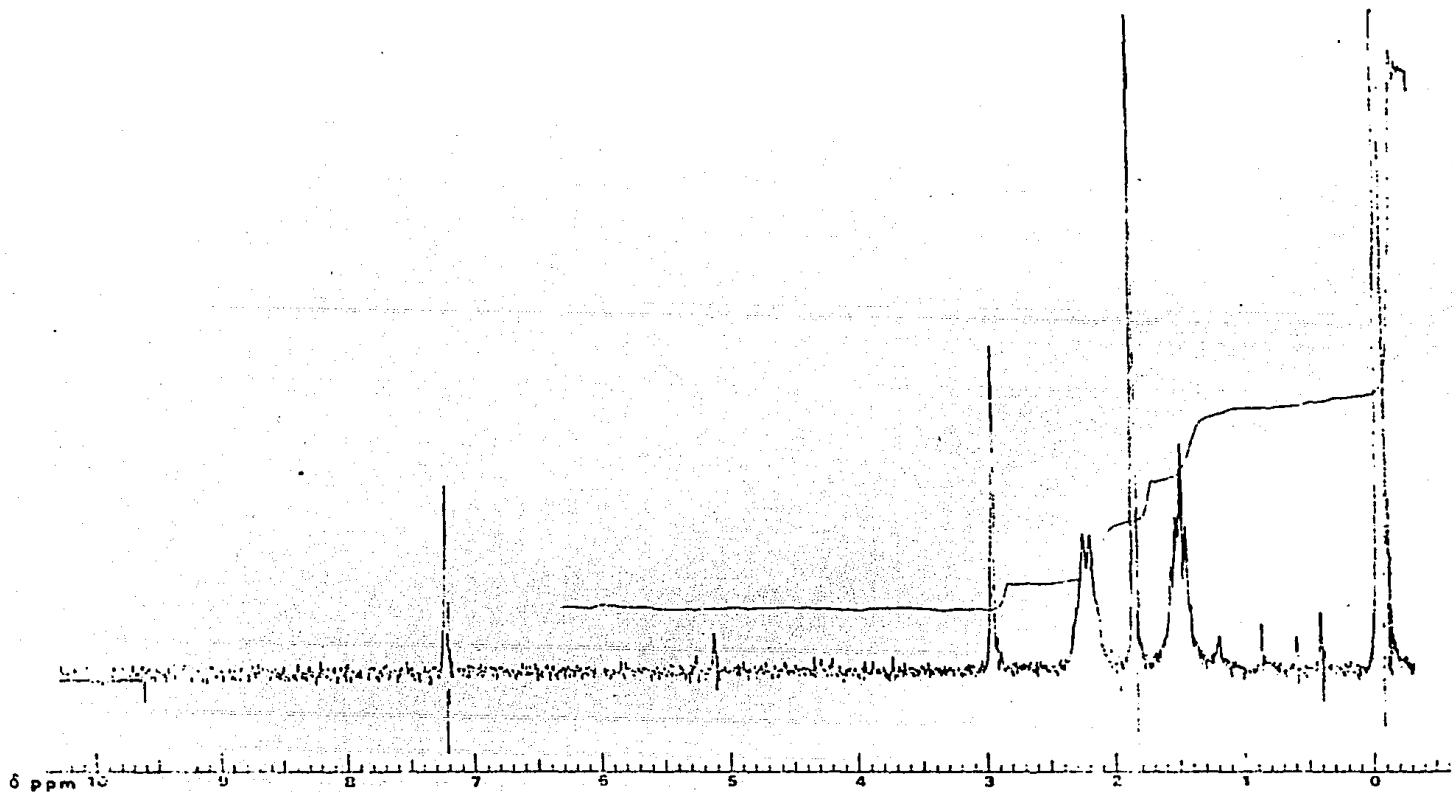


Figura 16.- Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 del compuesto de Ni.

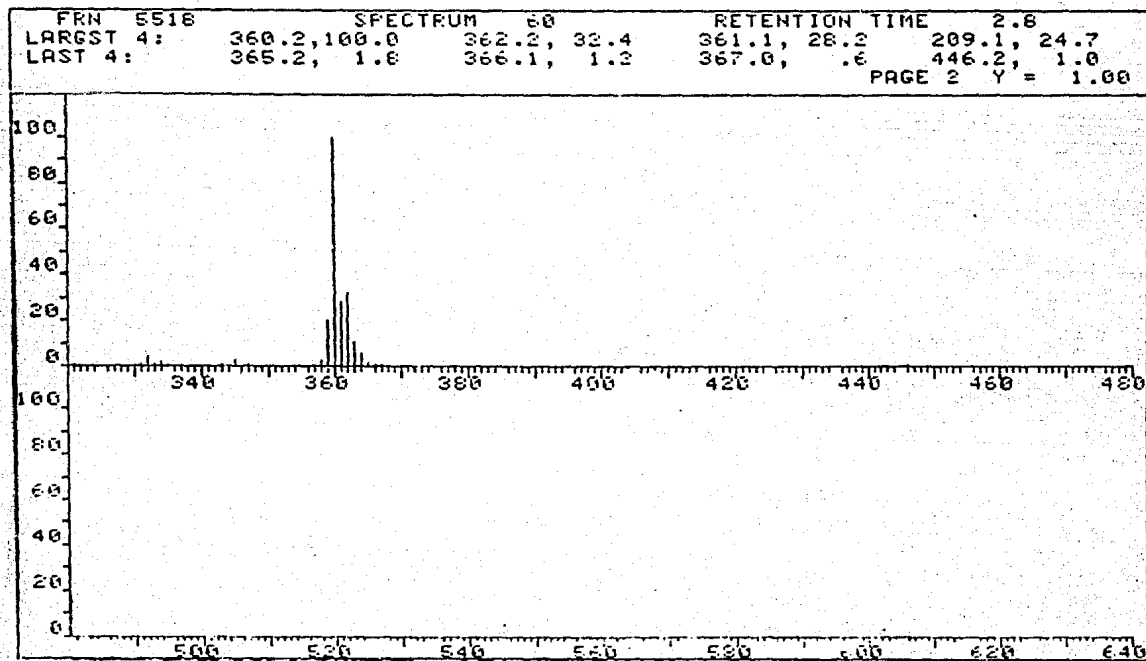
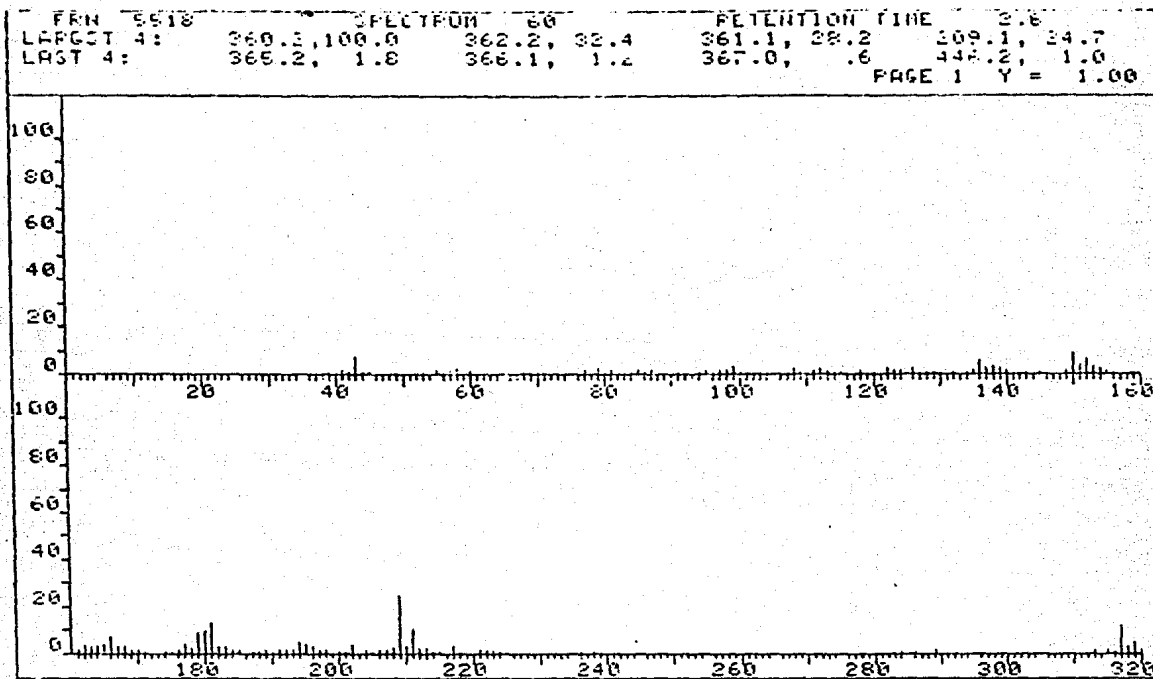


Figura 17.- Espectro de masas del compuesto de Ni.

ras 18, 19 y 20). El rendimiento en esta ocasión fue de 65.8% y el punto de descomposición del producto de 165-168 °C.

2.2.3 REACCION DE FORMACION DEL COMPUESTO DE Pt.

Tomando como referencia los resultados obtenidos en la reacción de formación del compuesto de paladio, se siguió el mismo procedimiento para la obtención de un compuesto de platino similar.

Se disolvió tetracloroplatinato (II) de potasio en agua y se agregó acetato de sodio. A esta disolución se le agregó una disolución del ligante en metanol. Sin embargo, de esta reacción sólo se obtuvo un producto cuya apariencia física y P.F. indicaron que se trataba del ligante libre.

La siguiente técnica consistió en preparar una disolución acuosa de tetracloroplatinato (II) de potasio a la cual se le agregó una sal cuaternaria de amonio, y se hizo reaccionar con el ligante disuelto en diclorometano. Después de un día de agitación y evaporación del disolvente se obtuvo un producto de color amarillo con un rendimiento de 45% y que descompone a 285-290 °C. El producto fue caracterizado mediante espectroscopía de IR y masas. (ver figuras 21 y 22).

En la tabla II se muestran algunos datos y características de los tres compuestos sintetizados.

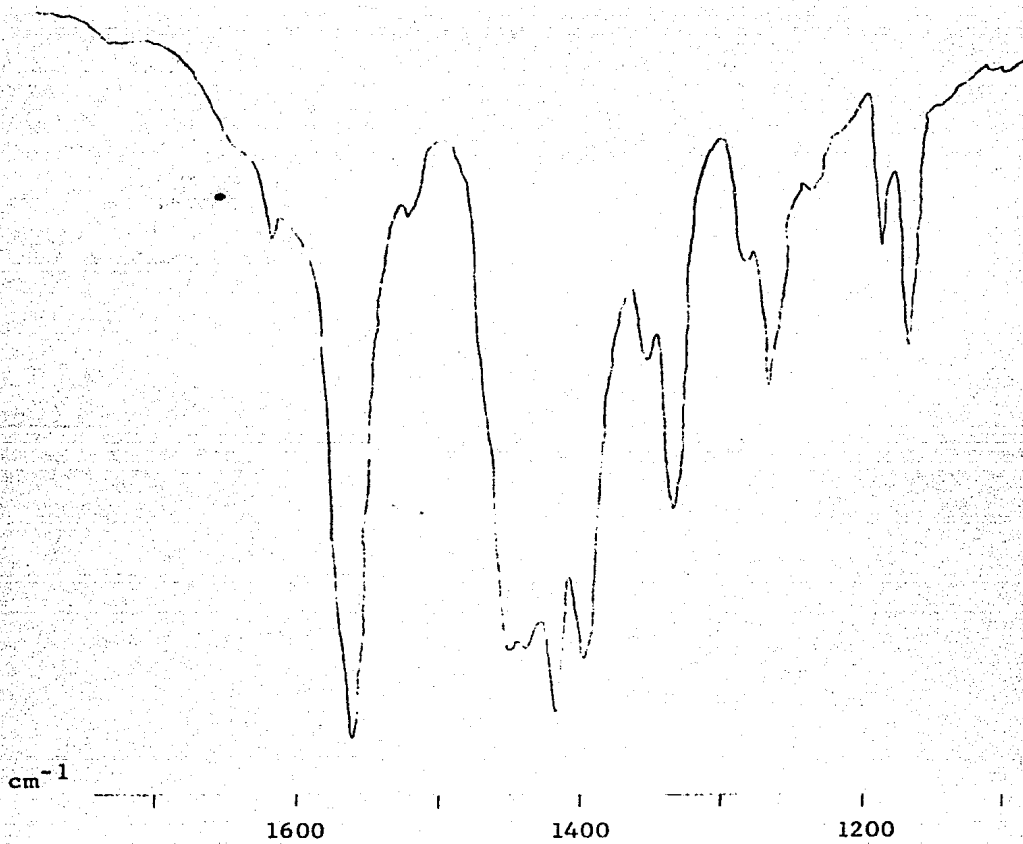


Figura 18.- Espectro de IR en pastilla de KBr del compuesto de Pd.

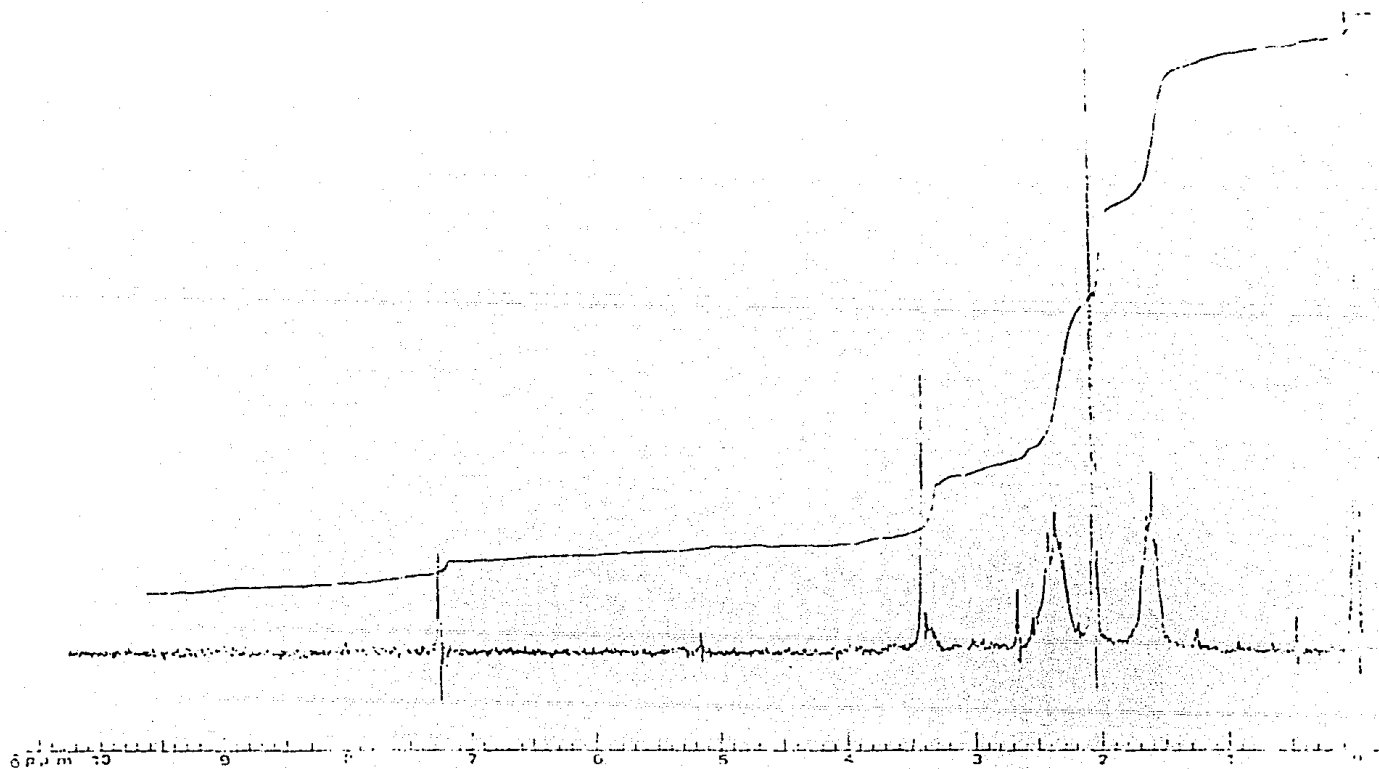


Figura 19.- Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 del compuesto de Pd.

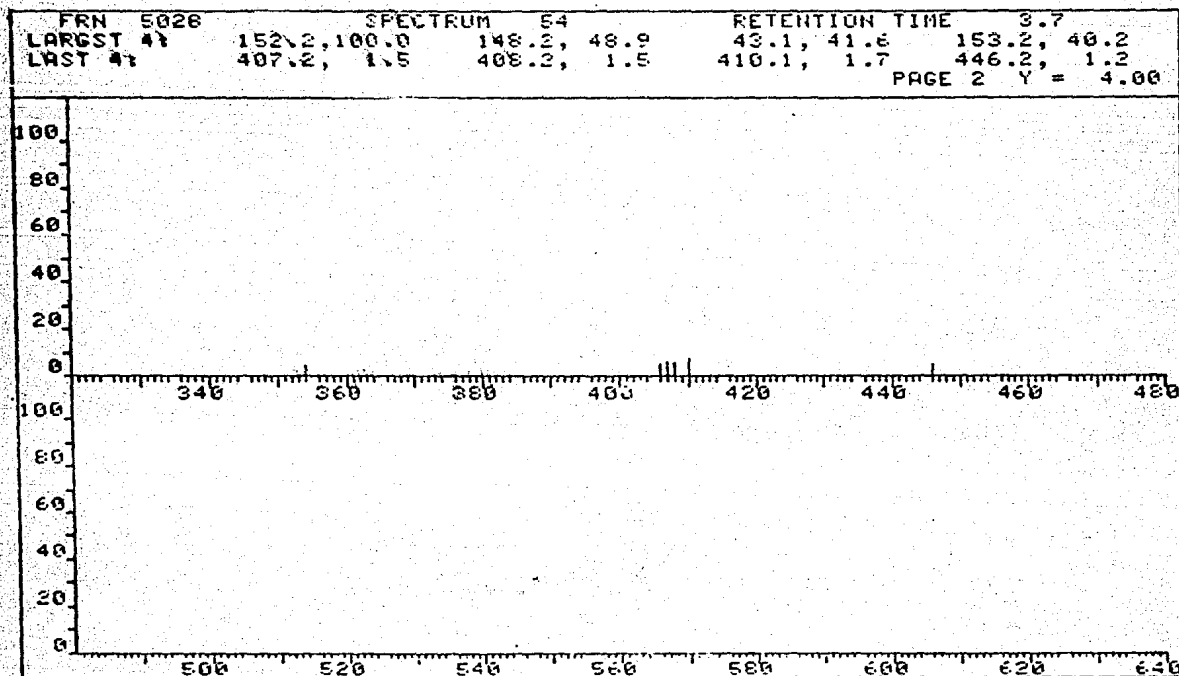
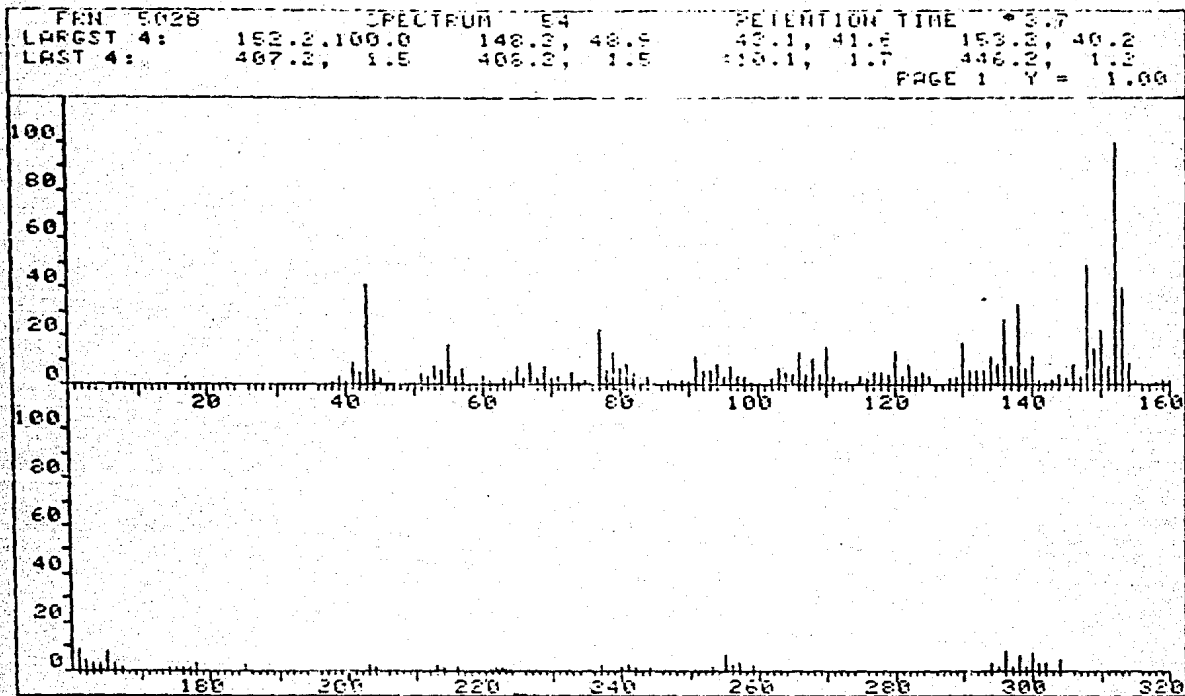


Figura 20.- Espectro de masas del compuesto de Pd.

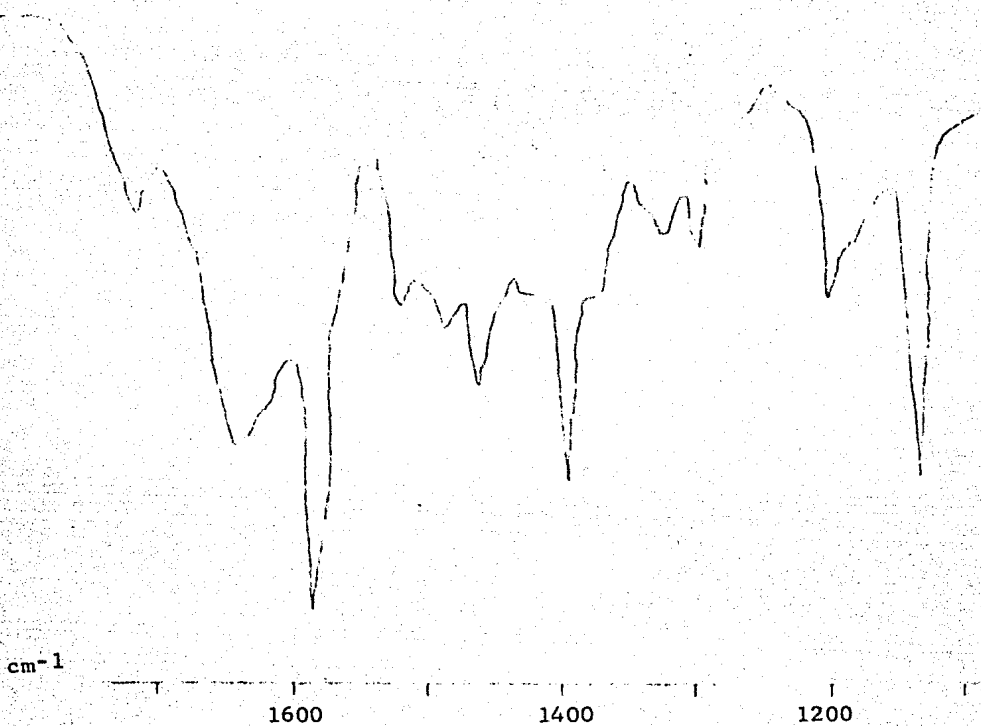
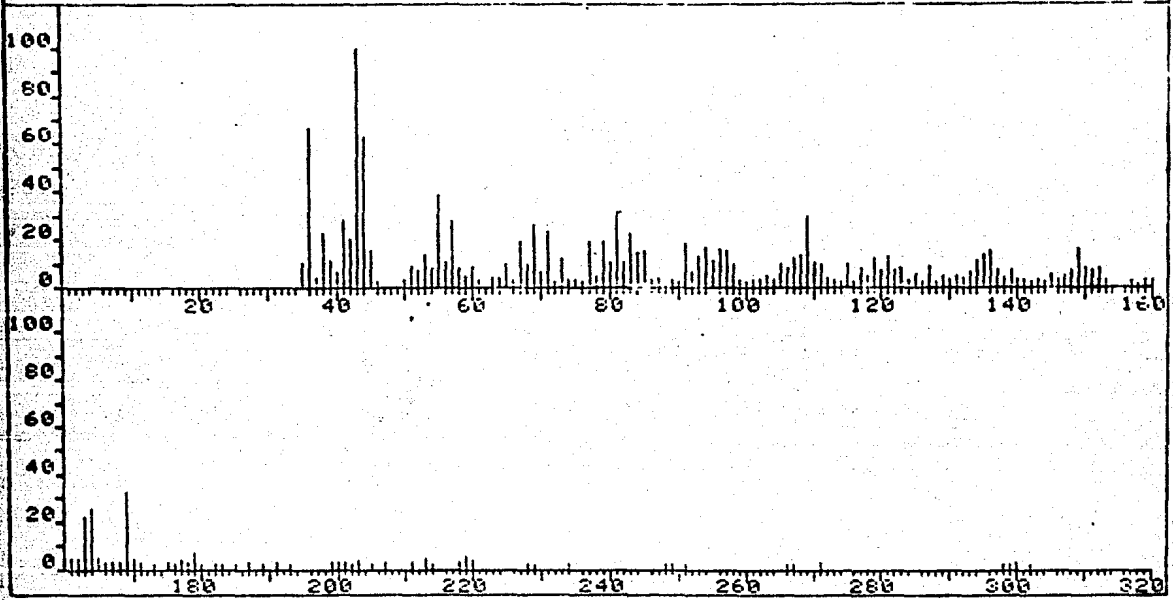


Figura 21.- Espectro de IR en pastilla de KBr del compuesto de Pt.

FRN 5557	SPECTRUM 131	RETENTION TIME 6.8
LARGST 4: 43.1, 100.0	36.1, 66.9	44.1, 62.7
LAST 4: 496.3, 10.7	497.3, 10.3	498.2, 7.3
		55.1, 38.4
		500.3, 2.1
		PAGE 1 Y = 1.00



FRN 5557	SPECTRUM 131	RETENTION TIME 6.8
LARGST 4: 43.1, 100.0	36.1, 66.9	44.1, 62.7
LAST 4: 496.3, 10.7	497.3, 10.3	498.2, 7.3
		55.1, 38.4
		500.3, 2.1
		PAGE 2 Y = 1.00

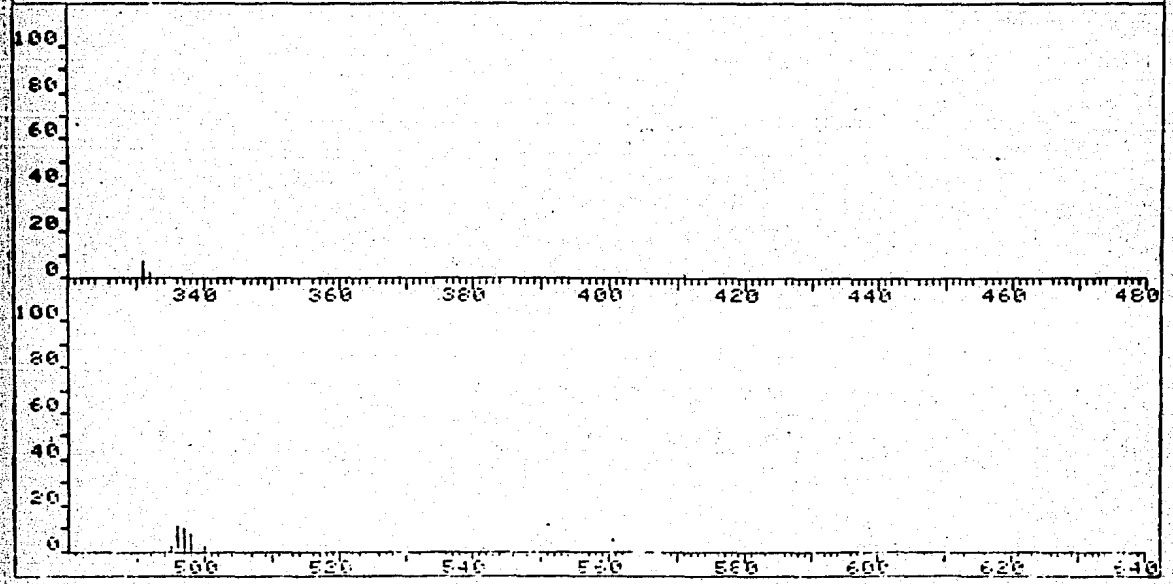


Figura 22.- Espectro de masas del compuesto de Pt.
36

COMPUESTO	COLOR	P. F.	%C		%H		%N		M [†]	
			CALC.	OBT.	CÁLC.	OBT.	CALC.	OBT.	CALC.	OBT.
Ni	verde	215 °C*	59.88	58.81	7.21	7.27	7.76	7.13	360	360
Pd	café	168 °C*	52.89	49.62	6.37	6.23	6.86	6.30	408	408
Pt	amarillo	290 °C*	43.46	-	5.23	-	5.63	--	497	497

* los productos descomponen a esta temperatura

Tabla II.- Compuestos de Ni, Pd y Pt y algunas de sus propiedades.

2.3 REACCIONES ORIENTADAS HACIA LA FORMACION DE COMPUESTOS CICLICOS.

Para obtener un compuesto con un ligante cíclico, la primera reacción que se llevó a cabo fue la de la mezcla obtenida en la reacción de formación del ligante con perclorato de níquel y 1,3-diaminopropano. En el espectro de IR del producto obtenido de esta reacción no aparecieron las bandas que se esperaban en caso de que se hubiera formado un compuesto con un ligante cíclico.

Como siguiente opción⁽¹⁵⁾ se preparó el cloruro de tris etilendiamina níquel (II) y se le hizo reaccionar con la mezcla mencionada anteriormente. Después de veinte horas de reflujo y evaporar a sequedad la mezcla de -- reacción, se obtuvieron el ligante libre y el compuesto de níquel con etilendiamina sin haber reaccionado.

A continuación se procedió con una reacción igual a la anterior pero utilizando el cloruro de tris 1,3-diaminopropano níquel (II) en lugar del -- compuesto con etilendiamina. Los resultados obtenidos fueron los mismos que para el caso anterior.

Las dos reacciones siguientes tuvieron como objetivo el preparar un ligante cíclico por métodos puramente orgánicos.

En la primera de ellas se hizo reaccionar a la mezcla de los dos isómeros del ligante acíclico con 1,3-diaminopropano en metanol. Después de -- algún tiempo de reacción y pensando que se habría obtenido ya un ligante cíclico, se agregó a la disolución una cantidad de borohidruro de sodio

con el fin de reducir al ligante y obtener un ligante cíclico totalmente saturado. Por medio de RMN ^1H se concluyó que no se había obtenido un producto que correspondiera al ligante cíclico.

La segunda reacción fue la misma que se efectuó para la obtención del ligante abierto, es decir, 2-acetilciclohexanona con etilendiamina en tolueno, pero en una relación molar 1:1 en lugar de la relación 2:1 con la cual se obtuvo el ligante acíclico. De esta reacción se aislaron unos cristales incoloros. El espectro de IR de este producto indicó que se trataba del ligante abierto, el cual se había obtenido de la misma reacción, pero en una relación molar 2:1. Esto se comprobó cuando en el espectro de masas se observó que el ion molecular tenía un valor $m/e=304$, correspondiente al valor del ion molecular del ligante abierto.

Finalmente, después de haber obtenido el compuesto de níquel con el ligante abierto, se decidió hacerlo reaccionar con etilendiamina para obtener un derivado con el ligante cíclico correspondiente.

La reacción se llevó a cabo con etilendiamina recién destilada de hidróxido de sodio al vacío, y bajo atmósfera de nitrógeno. De esta reacción se separaron dos productos. El primero de ellos, de color café rojizo se identificó como el compuesto original de níquel con alguna impureza, ya que su espectro de IR era muy similar al del compuesto puro, y en su espectro de masas se encontró que el ion molecular era el mismo que el del compuesto original.

El segundo compuesto, de color blanco, presenta un aspecto orgánico y aun que no se caracterizó completamente, los espectros de IR y RMN ^1H indicaron que se trataba de un producto de descomposición del ligante original,

ya que, por una parte el tipo de señales presentes en ambos espectros es diferente al de las señales de los espectros del ligante original, además de que el número de las mismas también sugiere que se trata de una molécula más pequeña.

DISCUSION Y CONCLUSIONES.3.1 REACCION DE FORMACION DEL LIGANTE.

La reacción que se llevó a cabo para la obtención del ligante fue la de condensación entre la 2-acetilciclohexanona y etilendiamina, en una relación molar 2:1.

Como resultado de esta reacción se pudieron haber obtenido compuestos con las estructuras que se muestran en la siguiente figura:

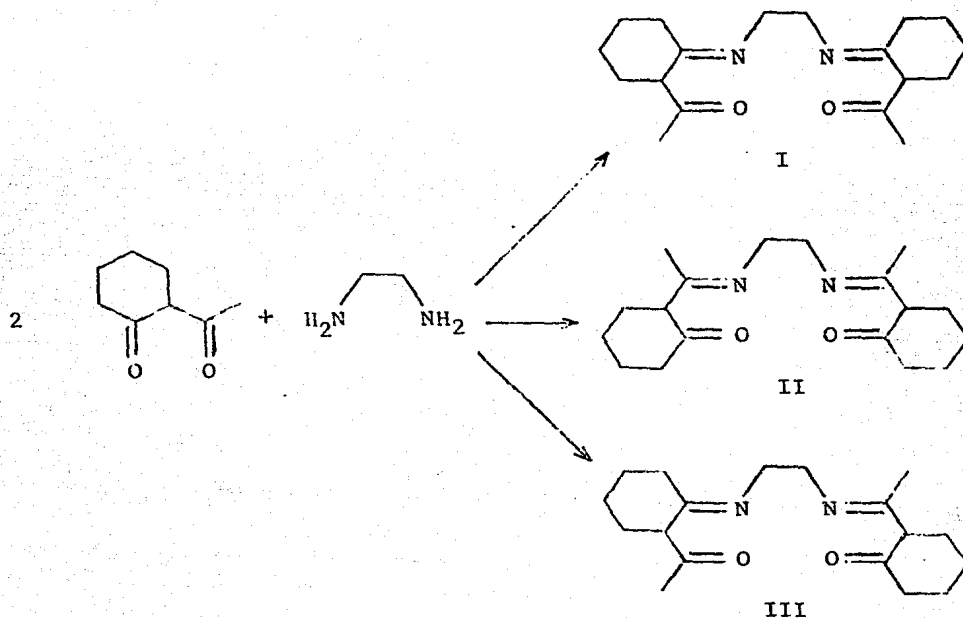


Figura 23.- Estructuras de los diferentes compuestos isoméricos que se pueden obtener en la reacción de formación del ligante.

Las tres estructuras de la figura anterior corresponden a compuestos isoméricos de fórmula molecular $C_{18}H_{28}N_2O_2$, con un peso molecular de 304 g/mol.

Experimentalmente se aislaron dos compuestos isoméricos de puntos de fusión 145 y 100 °C, que corresponden a dos de los compuestos propuestos en la misma figura anterior.

Los espectros de masas de los dos compuestos presentan patrones de fragmentación prácticamente idénticos, con algunas variaciones en las abundancias relativas de ciertos fragmentos, (ver páginas 19 y 24). Posteriormente se discutirán las estructuras de algunos de los fragmentos más importantes, junto con las de los obtenidos en los espectros de los compuestos de Ni, Pd y Pt.

Los espectros de IR de los dos isómeros también son muy parecidos, (ver páginas 16 y 22), y presentan bandas importantes en la región de 1200 a 1600 cm^{-1} . En 1570 cm^{-1} se encuentra una banda asignada a la vibración $C=C$, y en 1605 cm^{-1} se encuentra otra banda, asignada a la vibración $C=O$ asociada con puente de hidrógeno⁽¹⁶⁾. Posteriormente se discutirá la asignación de las bandas restantes, cuando se examinen los resultados obtenidos en las reacciones de formación de los compuestos metálicos.

Los espectros de RMN 1H de los dos compuestos son diferentes, (ver páginas 17 y 23), ya que presentan diferente número de señales con diferentes valores de desplazamiento químico.

El espectro del COMPUESTO A presenta un multiplete a $\delta = 1.60$ ppm, asignado a los protones metilénicos de los anillos, y que se encuentran más aleja-

dos de los átomos de O y N; la siguiente señal es un singulete con $\delta=2.10$ ppm, correspondiente a los protones metílicos; a continuación se encuentra otro multiplete a $\delta=2.30$ ppm, asignado a los protones metilénicos del resto del anillo; posteriormente se encuentra otro multiplete con $\delta=3.35$ ppm, correspondiente a los protones metilénicos que se encuentran entre los dos átomos de N; finalmente, se encuentra un singulete ancho fuera de campo a $\delta=11.65$ ppm, que se puede asignar a protones de grupos -OH o -NH que se encuentran participando en la formación de puentes de hidrógeno. Más adelante se verá que, debido a la existencia de equilibrios de tautomerización en la molécula del ligante, ésta puede presentar en algunas de sus formas tautoméricas, grupos -OH y grupos -NH.

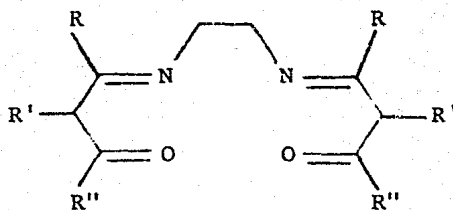
Volviendo al espectro de RMN ^1H , la relación de integración de las señales observadas es la siguiente: 8:6:8:4:2; además se observa que la señal que se encuentra a $\delta=11.65$ ppm desaparece cuando se agrega D_2O , al mismo tiempo que la señal que se encuentra a $\delta=3.35$ se vuelve un singulete.

Por otra parte, el espectro del COMPUESTO B presenta un multiplete a $\delta=1.60$ ppm asignado a los protones metilénicos de los anillos y que se encuentran más alejados de los átomos de O y N; en seguida se observan dos singuletes a $\delta=1.90$ ppm y $\delta=2.07$ ppm respectivamente, que corresponden a los protones metílicos, que en este caso no son equivalentes; a continuación se observa otro multiplete a $\delta=2.28$ ppm, correspondiente a los protones metilénicos del resto del anillo; la siguiente señal es también un multiplete a $\delta=3.40$ ppm, asignado a los protones metilénicos que

se encuentran entre los dos átomos de N; finalmente, se encuentran dos singuletes anchos fuera de campo a $\delta=11.63$ ppm y $\delta=12.78$ ppm, correspondientes a protones de grupos -OH o -NH que se encuentran formando puentes de hidrógeno. La relación de integración para las señales es 8:3:3:8:4:1:1. En este caso también desaparecen las señales con desplazamientos fuera de campo al agregar D₂O, y la señal con $\delta=3.40$ ppm se vuelve un singulete.

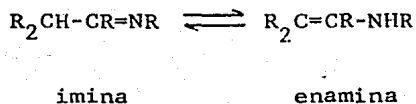
En el espectro de RMN ¹³C obtenido para el COMPUESTO A, se observa lo siguiente: en la región comprendida entre $\delta=21$ ppm y $\delta=28$ ppm se encuentran cuatro señales que se asignaron de la siguiente manera: $\delta=21.83$ ppm y $\delta=22.97$ ppm correspondientes a los carbonos de los metilenos del anillo y que están más alejados de los átomos de N y O; $\delta=26.17$ ppm debida a los dos carbonos adyacentes a los dos átomos de carbono mencionados anteriormente, y $\delta=27.6$ ppm correspondiente a los carbonos de los grupos metilo. En seguida se observa a $\delta=42.69$ ppm una señal asignada a los carbonos de los metilenos que se encuentran entre los dos átomos de N; posteriormente se observan tres señales en $\delta=75.68$ ppm, $\delta=77.09$ ppm, y $\delta=78.49$ ppm respectivamente, debidas al CDCl₃; la siguiente señal, a $\delta=100.98$ ppm corresponde al carbono que está adyacente al carbono del grupo carbonilo; a continuación se observa a $\delta=161.22$ ppm la señal debida al carbono que está adyacente al átomo de N, y, finalmente, se observa con un valor $\delta=196.54$ ppm la señal debida al carbono del grupo carbonilo. Para un mejor entendimiento de las asignaciones anteriores, referirse a la tabla III.

La asignación de las estructuras correspondientes a cada uno de los dos isómeros aislados se discutirá más adelante; por el momento consideremos la siguiente estructura general para el ligante:

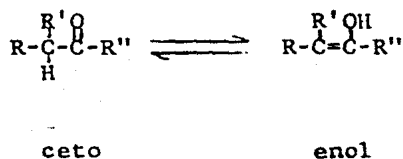


Como se puede observar, la molécula presenta en su estructura dos pares de grupos funcionales importantes; dos grupos imino y dos grupos carbonilo que pueden participar en equilibrios de tautomerización⁽¹⁷⁾.

En el caso de los grupos imino es conocida la existencia del tautomerismo imina-enamina:



Por otro lado, es bien conocido el tautomerismo ceto-enol en compuestos con grupos carbonilo que contienen algún hidrógeno α a ellos:



Las contribuciones de estos dos tautomerismos presentes en la molécula del ligante hacen que ésta presente el equilibrio global que se muestra en la figura 24.

El estudio de sistemas análogos (4, 5, 13 y 14), así como los resultados obtenidos por espectroscopía de IR en pastilla de KBr y en disolución de CHCl_3 , y de RMN ^1H , sugieren que la forma predominante es la de enaminona. Mientras que en el espectro de IR se observa la banda correspondiente a la vibración $\text{C}=\text{O}$ asociada con puente de hidrógeno, los espectros de RMN ^1H presentan señales fuera de campo que podrían ser asignadas a protones de grupos $-\text{OH}$, así como a protones de grupos $-\text{NH}$ que se encuentran formando puentes de hidrógeno. Sin embargo, cuando estos protones se intercambian con los protones de D_2O , la señal correspondiente a los protones metilénicos que se encuentran entre los dos átomos de N sufre un cambio, convirtiéndose de un multiplete a un singulete.

Esto sugiere que los protones que se intercambian con los de D_2O se encuentran en la molécula, unidos a los átomos de N, es decir, formando parte de grupos $-\text{NH}$, y que éstos presentan un ligero acoplamiento con los protones metilénicos que están entre los dos átomos de N, el cual no

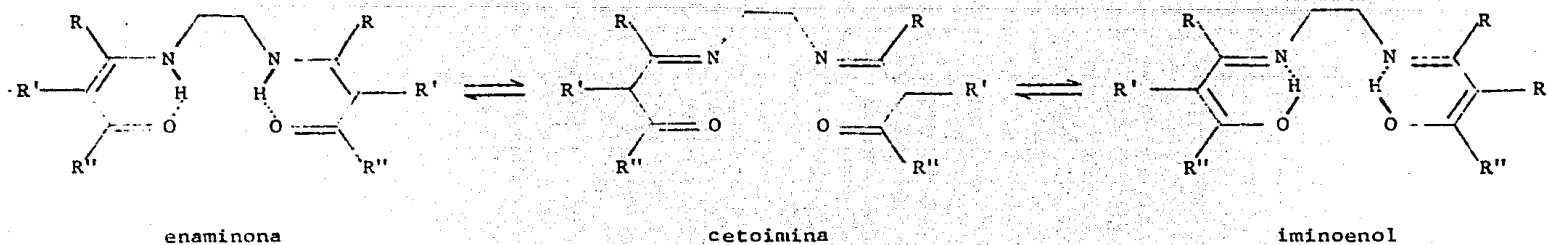
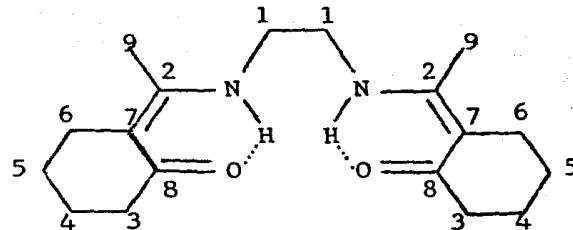
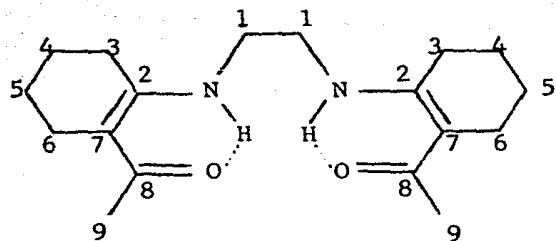


Figura 24.- Equilibrios de tautomerización de la molécula del ligante.

δ (ppm)	*ASIGNACION(18)
21.83	C4 o C5
22.97	C4 o C5
26.17	C3 y C6
27.60	C9
42.69	C1
100.98	C7
161.22	C2
196.54	C8

Tabla III.- Desplazamientos químicos observados en el espectro de RMN ^{13}C del COMPUESTO A.
*Ver esquema en la siguiente página.



En el presente esquema se puede observar que las asignaciones de las señales observadas en el espectro de RMN ^{13}C del COMPUESTO A, se pueden hacer indistintamente en las estructuras I y II, propuestas en la página 41. Las estructuras dibujadas en este esquema corresponden a una de las formas tautoméricas discutidas en páginas anteriores.

se observa después de que se ha efectuado el intercambio con D₂O, por lo que se observa un singulete.

Como se mencionó al principio, son tres las estructuras posibles, con sus respectivas formas tautoméricas, para los productos obtenidos en la reacción de formación del ligante.

A pesar de que los espectros de IR y masas de los dos isómeros son muy parecidos, hay que recordar que los espectros de RMN ¹H presentan diferencias muy claras e importantes para la designación de la estructura de uno de los isómeros.

Mientras que el espectro del COMPUESTO A presenta solamente una señal debida a protones metílicos y a protones de grupos -NH respectivamente, en el espectro del COMPUESTO B se observan dos señales para cada uno de los grupos mencionados anteriormente. (ver páginas 17 y 23).

Lo anterior indica claramente la existencia de grupos metilo que no son equivalentes y grupos -NH que tampoco presentan ambientes químicos equivalentes en la molécula del COMPUESTO B.

Tomando en cuenta las evidencias anteriores, se deduce inmediatamente -- que la única estructura que puede presentar dichas características es la estructura III de la figura 23 (página 41), por lo que se propone como estructura del COMPUESTO B.

La asignación de la estructura correspondiente al COMPUESTO A no es tan

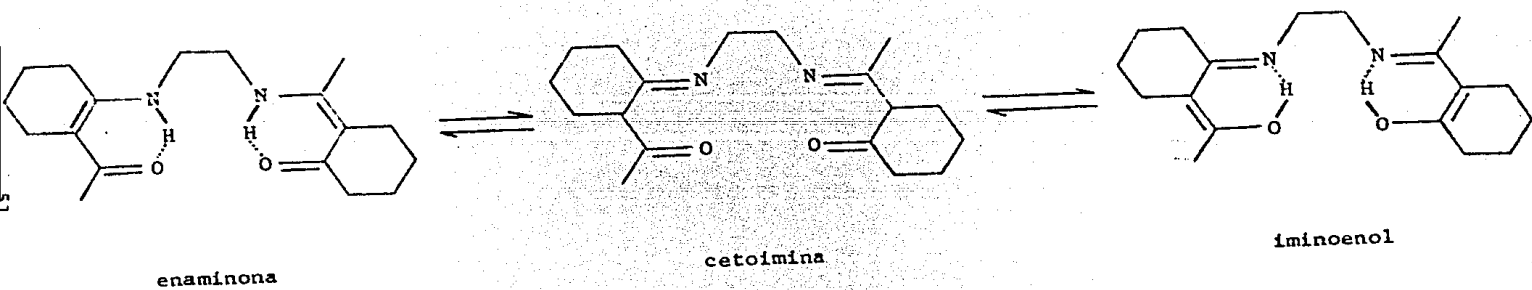


Figura 25.- Estructura y sus diferentes formas tautoméricas propuestas para el COMPUESTO B.

inmediata ni definitiva como lo es la del COMPUESTO B. Esto se debe a que la información que proporcionan los espectros de IR, RMN ^1H y RMN ^{13}C no permite decidir con seguridad cual de las dos estructuras restantes es la que corresponde al compuesto en cuestión, ya que dichos espectros deben ser muy parecidos para ambas estructuras.

Al ver que los espectros de IR y masas no proporcionaban información suficiente para la designación de una estructura fue que se decidió obtener el espectro de RMN ^{13}C del COMPUESTO A para ver si en base a su interpretación se podía decidir por alguna de las estructuras. Sin embargo, después de efectuar la asignación de las señales se llegó a la conclusión de que las dos estructuras restantes darían un espectro muy parecido de manera que de esta forma tampoco se pudo tomar una decisión en cuanto a la estructura del COMPUESTO A.

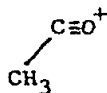
A pesar de todo lo anterior, existe una serie de factores que hacen que una de las estructuras se vea favorecida sobre la otra.

Estos factores se enlistan a continuación:

- 1.- Se sabe que cuando en anillos de seis miembros existe la posibilidad de formarse una doble ligadura, se formará preferentemente una doble ligadura endocíclica ⁽¹⁹⁾. Las dos estructuras posibles presentan en alguna de sus formas tautoméricas dobles ligaduras endocíclicas.

2.- A pesar de que ambas estructuras presentan dobles ligaduras endocíclicas, sólo una de ellas (estructura I figura 23) las presenta en la forma tautomérica de enamínona, que es la más estable.

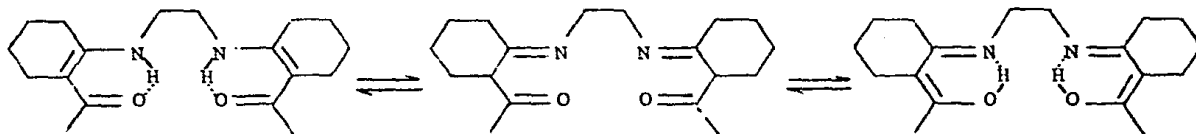
3.- Finalmente, otro factor muy importante se encuentra en el espectro de masas. En él se observa que el segundo fragmento más abundante es el correspondiente a un valor de $m/e=43$. Se sabe⁽²⁰⁾ que uno de los fragmentos más comunes con este valor de m/e es el que corresponde a la estructura:



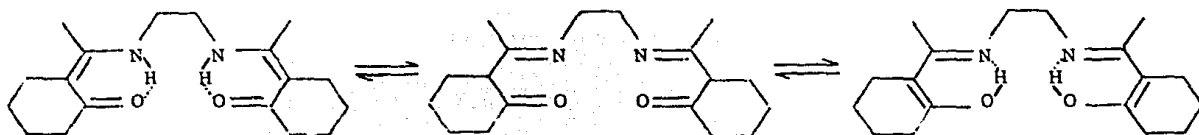
considerando que el pico base corresponde al fragmento con $m/e=152$ y que representa a la mitad de la molécula del ligante, la estructura con la que se explica mejor la formación del fragmento $m/e=43$, es nuevamente la estructura I de la figura 23.

En el esquema IV se muestran de manera resumida los tres factores discutidos anteriormente.

1.-



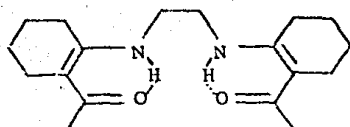
doble ligadura endocfclica en la estructura I.



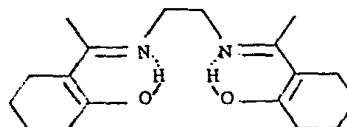
doble ligadura endocfclica en la estructura II.

54

2.-

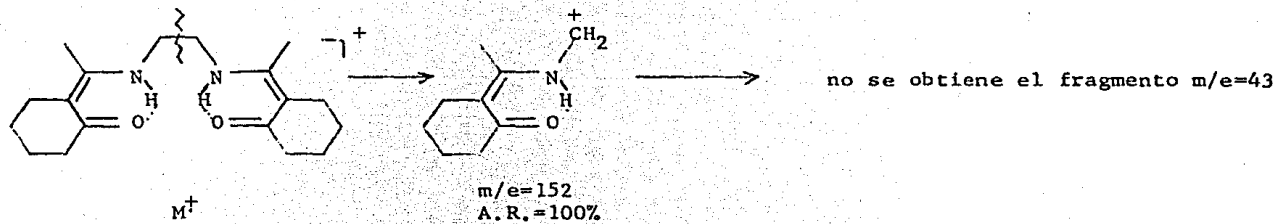
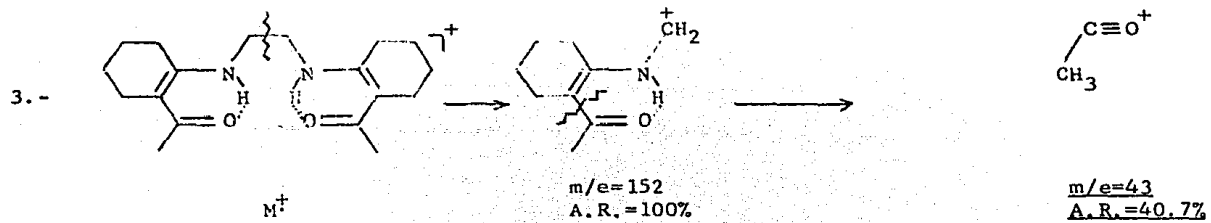


doble ligadura endocfclica para la estructura I en forma de enamina.



doble ligadura endocfclica para la estructura II, pero en forma de iminoenol.

Esquema IV.- Factores considerados para la designación de la estructura del COMPUESTO A.



Esquema IV (continuación).- Factores considerados para la designación de la estructura del COMPUESTO A.

Tomando en cuenta todo lo anterior, se propone como estructura para el --
COMPUESTO A la que se muestra en la figura 26.

Es importante aclarar que esta proposición se hace sin descartar totalmente
la estructura restante, ya que esto puede decidirse sin lugar a dudas
mediante la difracción de rayos X de un cristal.

3.2 REACCIONES DE FORMACION DE LOS COMPUESTOS DE Ni, Pd y Pt.

La manera en que se llevaron a cabo las reacciones para la obtención de --
los compuestos de Ni y Pd fue la misma, mientras que para el caso de Pt --
se tuvo que seguir una técnica diferente.

En los casos de Ni y Pd, sus compuestos fueron precipitados de la mezcla
de reacción. En cambio, cuando se trató de obtener el compuesto de Pt de
la misma manera, no fue posible hacerlo.

La existencia de puentes de hidrógeno intramoleculares en la molécula del
ligante libre le confiere cierta rigidez a la misma, sin embargo, durante
la reacción en la que se lleva a cabo la coordinación del ligante con
el ion metálico, el ligante sufre la pérdida de los protones que se encon
traban participando en la formación de estos puentes.

Esto hace que la molécula adquiera una movilidad mayor, pudiendo presen--

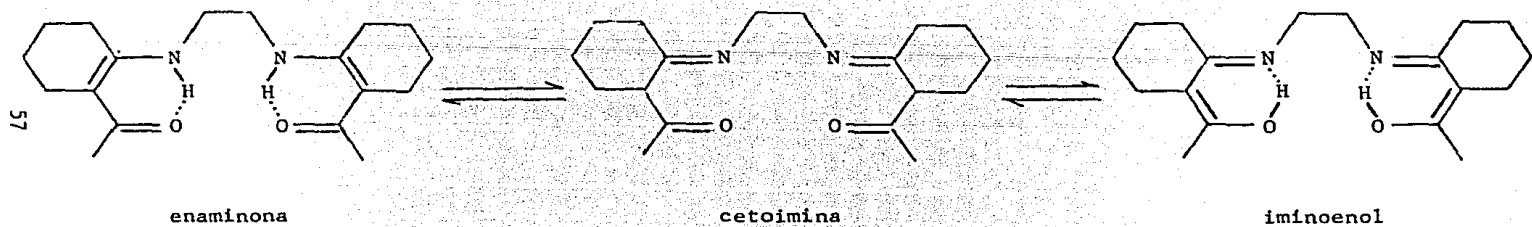
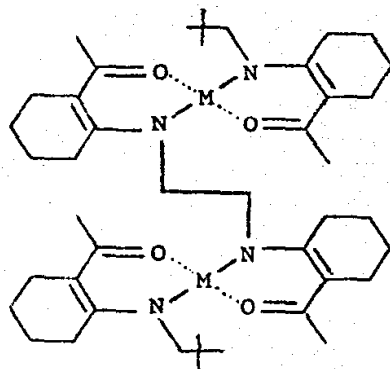
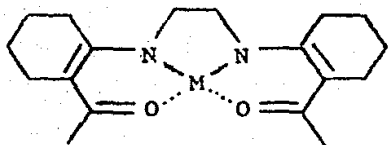


Figura 26.- Estructura y sus diferentes formas tautoméricas propuestas para el COMPUESTO A.

tar diferentes conformaciones, de manera que la coordinación con el metal podría darse de las siguientes maneras ⁽⁵⁾ :



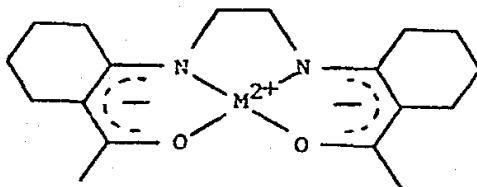
Se puede observar que una de las formas de coordinación daría como resultado especies monoméricas, mientras que de la otra forma se obtendrían especies poliméricas. No se descarta la posibilidad de que los compuestos obtenidos sean poliméricos, pero algunas de las propiedades físicas de -- los mismos sugieren que se trata de especies monoméricas.

Los compuestos presentan valores de P.F. y descomposición relativamente bajos, comparados con los que se esperarían para especies poliméricas. De igual manera, la solubilidad de estos compuestos en disolventes como metanol y cloroformo en el caso de los compuestos de Ni y Pd, y dimetilsulfoxido en el caso de Pt, también hace pensar en especies monoméricas.

El análisis elemental de los compuestos de Ni y Pd indica que se trata de

compuestos con fórmulas mínimas de $C_{18}H_{26}N_2O_2Ni$ y $C_{18}H_{26}N_2O_2Pd$ respectivamente. Por otra parte, en los espectros de masas se observan los iones moleculares con $m/e=360$ para el compuesto de Ni y $m/e=408$ para el de Pd. En el espectro de masas del compuesto de Pt también se observa el ion molecular con $m/e=497$.

Considerando que se trata de especies monoméricas y en base a la información anterior, se propone la siguiente estructura general para los compuestos de Ni, Pd y Pt:



M = Ni, Pd, Pt

De acuerdo a esta estructura se puede ver que los compuestos son neutros con los iones metálicos en estado de oxidación II, por lo que se propone una geometría plano cuadrada para dichos compuestos. Lo anterior puede comprobarse por su diamagnetismo, al poderse haber obtenido sus espectros de RMN 1H .

También se puede observar que pueden existir diferentes formas resonantes debido a la deslocalización de la carga negativa en el ligante.

En los espectros de IR de los compuestos se observa que la banda asignada a la vibración C=O que aparece en el espectro del ligante libre en 1605 cm^{-1} , se ha corrido hacia menor frecuencia, apareciendo en 1555 cm^{-1} en el espectro del compuesto de Ni, en 1560 cm^{-1} en el del compuesto de Pd y en 1580 cm^{-1} en el del compuesto de Pt, lo cual indica que ha ocurrido la coordinación del ligante con estos metales. Se observa también, que la banda correspondiente a la vibración C=C que en el espectro del ligante libre aparece en 1570 cm^{-1} se ha corrido hacia frecuencias cercanas a la de la vibración C=O.

En la tabla IV se muestran las vibraciones más importantes del ligante libre y los compuestos de Ni, Pd y Pt.

En los espectros de RMN ^1H de los compuestos de Ni y Pd se observan las siguientes señales:

compuesto de Ni: a $\delta=1.51 \text{ ppm}$ aparece un multiplete correspondiente a los protones metilénicos más alejados, en los anillos, de los átomos de N y O, la siguiente señal es un singulete a $\delta=1.91 \text{ ppm}$ que se asignó a los protones metilínicos, posteriormente se observa otro multiplete a $\delta=2.25 \text{ ppm}$ que corresponde a los protones metilénicos del resto de los anillos, finalmente aparece otro singulete a $\delta=2.98 \text{ ppm}$ correspondiente a los protones metilénicos que se encuentran entre los átomos de N. La relación de integración es 8:6:8:4;

compuesto de Pd: la primera señal se encuentra a $\delta=1.60 \text{ ppm}$ y es un multi

LIGANTE	COMPUESTO DE Ni	COMPUESTO DE Pd	COMPUESTO DE Pt	ASIGNACION (16, 21)
3415 cm^{-1}				O-H
2940 "	2920 cm^{-1}	2942 cm^{-1}	2950 cm^{-1}	C-H
1605 "	1555 "	1560 "	1580 "	C=O
1570 "	1560 "	1565 "		C=C
1460 "	1450 "	1420 "	1455 "	-CH ₂ - (anillo)
1350 "	1330 "	1338 "	1390 "	CH ₃
1275 "	1290 "	1271 "	1295 "	C-H

Tabla IV.- Frecuencias de vibración de las bandas más importantes observadas en los espectros de IR del ligante libre y los compuestos de Ni, Pd y Pt.

plete que corresponde a los protones metilénicos de los anillos y que se encuentran más alejados de los átomos de N y O, en seguida se observa a $\delta=2.09$ ppm un singulete correspondiente a los protones metilícos, posteriormente se encuentra otro multiplete a $\delta=2.33$ ppm que se debe al resto de los protones metilénicos presentes en los anillos, por último se encuentra otro singulete a $\delta=3.40$ ppm asignado a los protones metilénicos que se encuentran entre los átomos de N. En este caso la relación de integración también es 8:6:8:4.

El hecho de que ya no aparezcan señales fuera de campo indica que ya no están los protones que se encontraban formando los puentes de hidrógeno. También se observa que la señal correspondiente a los protones metilénicos que se encuentran a $\delta=2.98$ ppm en el caso de Ni y a $\delta=3.40$ ppm en el caso de Pd es un singulete, a diferencia del multiplete que aparece a $\delta=3.35$ ppm en el espectro del ligante libre y que corresponde a dichos protones metilénicos. Esto apoya la proposición de que en el ligante libre puede existir un acoplamiento entre estos protones metilénicos y los protones que se encuentran formando los puentes de hidrógeno.

Esta información, junto con las relaciones de integración encontradas, confirma que la estructura propuesta para los compuestos es correcta y que durante la reacción de coordinación el ligante se desprotona.

La señal que se esperaría que presentara un corrimiento mayor después de que el ligante se coordina, es la que aparece en el ligante libre a $\delta=3.35$ ppm; en el espectro del compuesto de Ni esta señal aparece a $\delta=2.98$ ppm y en el espectro del compuesto de Pd aparece a $\delta=3.40$ ppm.

Esta diferencia puede deberse a efectos electrónicos distintos en ambos compuestos, ya que el medio ambiente de los protones debe ser muy similar. Por otra parte, la configuración electrónica de los dos iones metálicos es igual, debido a que ambos son iones d^8 , por lo que la diferencia en efectos electrónicos puede deberse a efectos anisotrópicos.

En la tabla V se muestran los desplazamientos químicos observados en los espectros del ligante libre y los derivados de Ni y Pd.

Además de la confirmación de los pesos moleculares, los espectros de masas proporcionaron cierta información acerca la estabilidad del ligante y los compuestos sintetizados con él.

En todos los espectros se observa el fragmento correspondiente al ion molecular, con los fragmentos debidos a las contribuciones de los isótopos más abundantes de los metales en los compuestos de coordinación.

En el caso del compuesto de Ni, el fragmento correspondiente al ion molecular representa el pico base, mientras que en los espectros de los demás compuestos, incluyendo al ligante, el ion molecular aparece con una abundancia relativa mucho menor.

Otro fragmento que aparece en todos los espectros, es el correspondiente a $m/e=43$, y que representa al grupo aceto. Este fragmento es el pico base en el espectro del compuesto de Pt. En los espectros del compuesto de Pd y del ligante libre, este fragmento también aparece con una abundancia relativa alta, aunque no llega a ser el pico base. Por el contrario, en el espectro del derivado de Ni, el fragmento aparece con una abundancia relativa mucho menor.

COMPUESTO	δ (ppm)	TIPO DE SEÑAL	INTEGRACION
Ligante	1.60	multiplete	8
	2.10	singulete	6
	2.30	multiplete	8
	3.35	multiplete	4
	11.65	singulete	2
Ni	1.51	multiplete	8
	1.91	singulete	6
	2.25	multiplete	8
	2.98	singulete	4
Pd	1.60	multiplete	8
	2.09	singulete	6
	2.33	multiplete	8
	3.40	singulete	4

Tabla V.- Desplazamientos químicos observados en los espectros de RMN ^1H del ligante y los compuestos de Ni y Pd.

En el espectro del ligante libre se observa que el pico base tiene un valor $m/e=152$, el cual corresponde a la masa de la mitad de la molécula.

En el caso del compuesto de Pd el pico base corresponde también al fragmento con $m/e=152$.

En general, los patrones de fragmentación son muy parecidos para todos los compuestos, encontrándose diferencias únicamente en las abundancias relativas de los fragmentos.

El espectro del ligante libre indica que éste puede romperse fácilmente a través del enlace C-C de los metilenos que se encuentran entre los dos átomos de N, dando como resultado la formación de dos fragmentos idénticos con una masa de 152.

En cuanto a los compuestos de coordinación, los espectros indican que el de Ni es más estable que el de Pd y Pt, ya que, como se mencionó, en el caso del Ni el pico base corresponde al ion molecular, además de que no se observan fragmentos con valores de m/e pequeños, correspondientes a fragmentos del ligante solo.

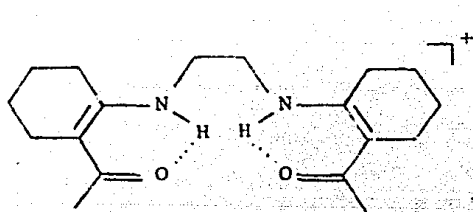
En contraste, en los espectros de los compuestos de Pd y Pt se observa que los fragmentos con mayor abundancia relativa tienen valores de m/e pequeños.

En la tabla VI se muestran los fragmentos más importantes del ligante libre y los compuestos de Ni, Pd y Pt.

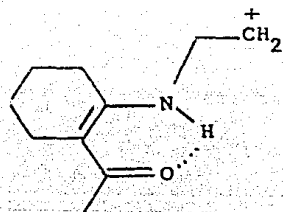
COMPUESTO	FRAGMENTO	ESTRUCTURA PROPUESTA*	% A. R.	m/e
Ligante	M ⁺	A	18	304
	M-138	B	5	166
	M-139		18	165
	M-151		35	153
	M-152	C	100	152
	M-166	D	23	138
	M-261	E	41	43
Ni	M ⁺	F	100	360
	M-151	G	25	209
	M-317	E	9	43
Pd	M ⁺	F	2	408
	M-256	C	100	152
	M-270	D	35	138
	M-365	E	42	43
Pt	M ⁺	F	10	497
	M-345	C	10	152
	M-359	D	5	138
	M-454	E	100	43

Tabla VI.- Fragmentos más importantes observados en los espectros de masas del ligante libre y los compuestos de Ni, Pd y Pt.

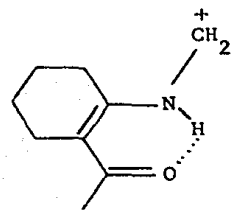
*Ver esquema en la siguiente página.



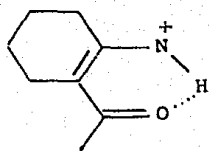
A



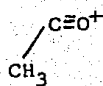
B



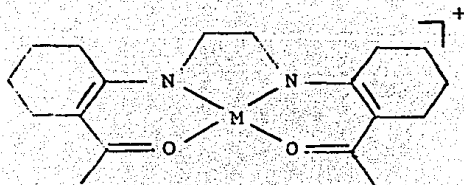
C



D

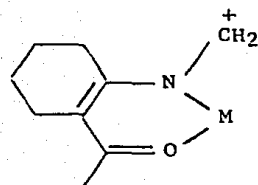


E



F

M = Ni, Pd, Pt



G

M = Ni, Pd, Pt

Estructuras propuestas para los fragmentos listados en la tabla VI.

3.3 CONCLUSIONES.

A partir de los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo, se puede concluir lo siguiente:

- 1.- En la reacción de formación del ligante se observa que siempre se obtiene una mezcla de isómeros, de los cuales, uno de ellos se obtiene con mayor rendimiento, (COMPUESTO A).
- 2.- La obtención del COMPUESTO B demuestra que la reacción de condensación de la 2-acetilciclohexanona con la etilendiamina, se puede llevar a cabo por medio de los dos grupos carbonilo presentes en la dicetona. Sin embargo, el hecho de que el COMPUESTO A se haya obtenido en mayor rendimiento indica que el carbonilo que no forma parte del grupo acetilo es en el que se lleva a cabo, preferentemente, la reacción.
- 3.- De acuerdo a los resultados obtenidos por espectroscopía de masas, se puede decir que la estabilidad de los compuestos de coordinación presenta esta secuencia:



- 4.- Al menos por los métodos intentados, no fue posible obtener algún -- compuesto con un ligante macrocíclico, lo cual puede deberse a la ausencia de un sustituyente con un grupo carbonilo, en la posición meso en el ligante acíclico.

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 REACTIVOS Y EQUIPO.

Todos los reactivos y disolventes empleados fueron grado analítico y en algunos casos fueron previamente destilados.

Los puntos de fusión de los compuestos se tomaron en un aparato Fisher-Johns, en el departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Los análisis elementales se efectuaron en los Laboratorios Butterworth - Ltd., en el Reino Unido.

Los espectros de IR se obtuvieron en el departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M., en un espectrofotómetro Perkin-Elmer de rejilla modelo 599B.

Los espectros de RMN ^1H se obtuvieron en un espectrómetro Varian EM-390 de 90 MHz del departamento de Química Orgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Los espectros de RMN ^{13}C se obtuvieron en un espectrómetro Jeol FX-90Q, en el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N.

Los espectros de masas se obtuvieron en el Instituto de Química de la -
U.N.A.M. en un espectrómetro Hewlet-Packard modelo 5985 de 70 eV de potenc
cial de ionización.

4.2 SINTESIS DEL LIGANTE.

En un matraz de bola de 100 ml con adaptación a una trampa de Dean-Stark y un refrigerante para agua como se puede ver en la figura 27, se colocaron 10 ml (75.26 mmoles) de 2-acetilciclohexanona, 2.5 ml (37.63 mmoles) de etilendiamina y 41 ml de tolueno como disolvente.

La mezcla de reacción se puso a reflujo durante tres horas con agitación continua. Durante este tiempo se eliminaron mediante la trampa de Dean-Stark el agua que se formó durante la reacción, así como el tolueno que se condensó en la misma trampa.

Al finalizar las tres horas de reflujo se obtuvieron 7.8680 g de un producto sólido de color café rojizo. Este producto se purificó mediante cromatografía en columna utilizando como empaque para la columna Silicagel 60 de tamaño de partícula 0.063-0.200 mm (70-230 mesh ASTM). Como disolvente se empleó benceno y como eluyente acetato de etilo.

Se colectaron fracciones de aproximadamente 25 ml, obteniéndose en las fracciones 8 a 13 el primer producto de la mezcla. Después de evaporar el acetato de etilo en un rotavapor, se obtuvieron 1.5840 g equivalentes a un rendimiento de 13.96% de unos cristales amarillos de P.F.= 140-145 °C y que correspondieron al ligante con el que se prepararon los compuestos, (COMPUESTO A), el cual fue caracterizado mediante espectroscopía de IR, RMN ¹H, masas y análisis elemental.

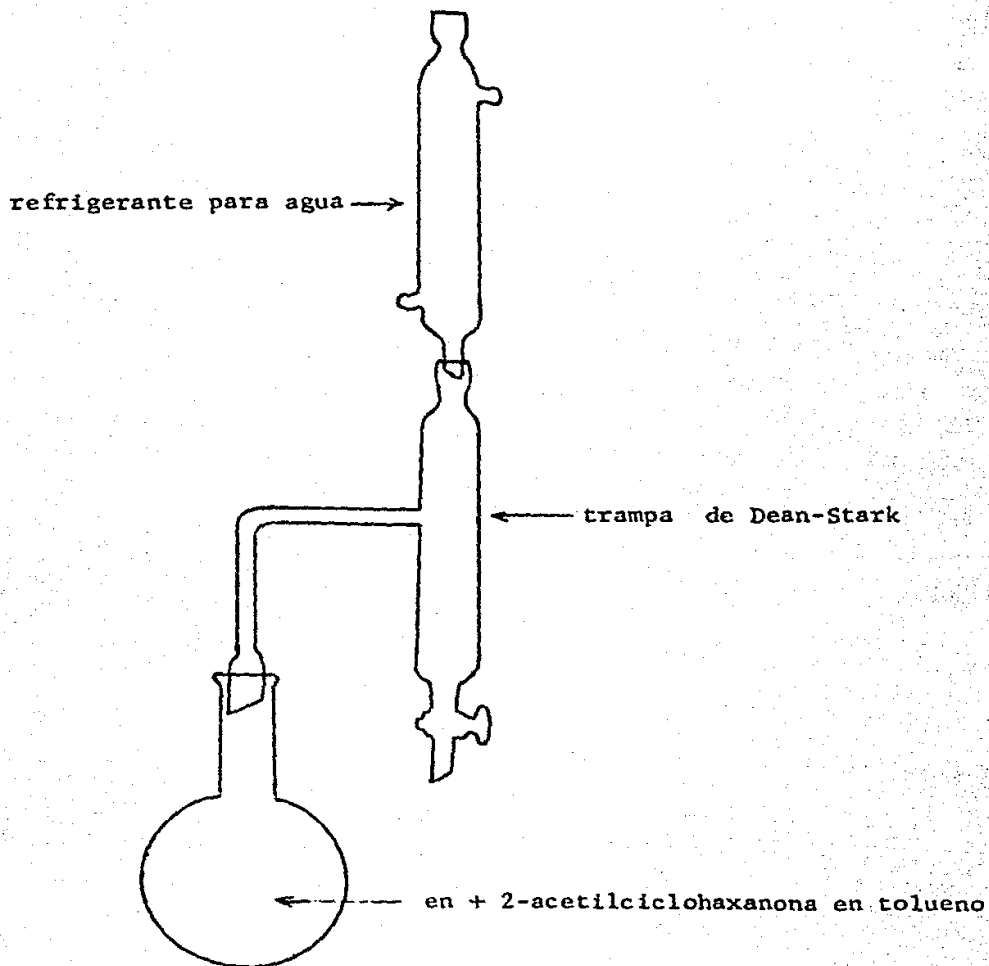


Figura 27.- Aparato montado para llevar a cabo la reacción de forma ción del ligante.

Análisis Elemental para $C_{18}H_{28}N_2O_2$:

	%C	%H	%N
Calculado:	71.05	9.21	9.21
Encontrado:	70.70	9.48	9.45

M^+ Calculado : 304

M^+ Encontrado : 304

En fracciones posteriores se obtuvo un segundo producto. Después de evaporar el disolvente se obtuvo una cantidad muy pequeña de unos cristales incoloros de P.F.= 100 °C y que correspondieron a un isómero del COMPUESTO A (COMPUESTO B). Este segundo producto fue caracterizado empleando espectroscopía de IR, RMN 1H y masas.

M^+ Calculado : 304

M^+ Encontrado : 304

4.3 SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DE Ni, Pd y Pt.

Antes de describir las técnicas empleadas para la síntesis de cada uno de estos compuestos es importante mencionar que tanto el ligante como los compuestos preparados con él pueden descomponerse, por lo que se deben tomar las siguientes precauciones: evitar el calentamiento excesivo, así como la exposición a la luz y al aire; también se recomienda no dejarlos demasiado tiempo en disolución.

4.3.1 SINTESIS DEL COMPUESTO DE NIQUEL.

En un matraz de bola de 150 ml se colocaron 82 mg (0.33 mmol) de acetato de níquel tetrahidratado y 1 g de acetato de sodio anhidro disueltos en 10 ml de agua. A esta disolución se le agregó lentamente y con agitación una disolución de 100 mg (0.33 mmol) del ligante en 10 ml de metanol.

Al terminar de agregar la disolución del ligante se agregaron 25 ml de metanol para redissolver el ligante que se precipitó. La mezcla de reacción se dejó agitar durante una hora, agregando metanol cada vez que era necesario para redissolver el ligante que se precipitaba.

Al finalizar el tiempo de agitación, se fue agregando agua a la mezcla de reacción hasta que precipitó un producto de color verde pardo el cual se filtró, se lavó con agua y se dejó secar al vacío, obteniéndose 45 mg de

un polvo cristalino del mismo color, para dar un rendimiento del 38%.

El producto que funde con descomposición a 210-215 °C se caracterizó mediante análisis elemental, espectroscopía de IR, RMN ^1H y masas.

Análisis Elemental para $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$:

	%C	%H	%N
Calculado:	59.88	7.21	7.76
Encontrado:	58.81	7.27	7.13

M^+ Calculado : 360

M^+ Encontrado : 360

4.3.2 SINTESIS DEL COMPUESTO DE PALADIO.

En un matraz de bola de 100 ml se colocaron 80.5 mg (0.2 mmol) de tetracloropaladato (II) de potasio y 0.75 g de acetato de sodio anhidro, y se disolvieron en 15 ml de agua. A esta disolución se le agregó lentamente y con agitación una disolución de 75 mg (0.2 mmol) del ligante en 5 ml de metanol.

Inmediatamente la mezcla de reacción se volvió turbia y al final de la adición de la disolución del ligante se formó un precipitado de color café

oscuro. El producto formado se redisolvió con 45 ml de metanol y la mezcla de reacción se puso a agitar durante veinticinco minutos.

Al finalizar el tiempo de agitación se fue agregando agua a la mezcla de reacción hasta observar la precipitación de un producto de color café oscuro, el cual se filtró, se lavó con agua y se dejó secar al vacío. La cantidad de producto obtenido fue de 50.3 mg, correspondientes a un rendimiento de 49.56%. El producto descompone a 165-168 °C y fue caracterizado por medio de análisis elemental, espectroscopía de masas, RMN ¹H e IR.

Análisis Elemental para C₁₈H₂₆N₂O₂Pd:

	%C	%H	%N
Calculado:	52.89	6.37	6.86
Encontrado:	49.62	6.23	6.30

M⁺ Calculado : 408

M⁺ Encontrado : 408

4.3.3 SINTESIS DEL COMPUESTO DE PLATINO.

En un matraz de bola de 100 ml se colocaron 68.3 mg (0.16 mmol) de tetracloroplatinato (II) de potasio disueltos en 2 ml de agua. A esta disolución se le agregaron 11.6 mg de cloruro de benzalconio y se agregó un poco más de agua. En seguida se adicionó a esta disolución otra disolución de 50 mg (0.16 mmol) del ligante en 1 ml de diclorometano⁽²²⁾.

La mezcla de reacción se dejó agitar durante un día completo, al final del cual se formó un precipitado de color amarillo en la fase orgánica. Después de que se evaporó el disolvente se obtuvieron 37.7 mg de un producto de color amarillo que descompone a 285-290 °C. El rendimiento fue de 45% y el producto se caracterizó mediante espectroscopía de IR y masas.

M⁺ Calculado : 497

M⁺ Encontrado : 497

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- 1.- Busch, D.H., Acc. of Chem. Res., 11, 392 (1978).
- 2.- Huheey, J.E.
Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity
3rd. edition, Harper & Row Publishers
New York, 1978.
- 3.- a) Jager, E.G., Z. Chem., 4, 437 (1964).
b) Wolf, L., Jager, E.G., Z. Anorg. Allgem. Chem., 346, 76 (1966).
c) Jager, E.G., Z. Chem., 8, 30 (1968).
d) Jager, E.G., Z. Chem., 8, 392 (1968).
e) Jager, E.G., Z. Chem., 8, 470 (1968).
f) Jager, E.G., Z. Anorg. Allgem. Chem., 364, 177 (1969).
- 4.- Bamfield, P., J. Chem. Soc., (A), 2021 (1969).
- 5.- Black, D. and Lane, M.J., Aust. J. Chem., 23, 2039 (1970).
- 6.- Truex, T.J. and Holm, R.H., J. Am. Chem. Soc., 94, 4529 (1972).
- 7.- Kerwin, C.M. and Melson, G.A., Inorg. Chem., 12, 2410 (1973).
- 8.- Bonfoey, D.B. and Melson, G.A., Inorg. Chem., 14, 309 (1975).
- 9.- Funke, L.A. and Melson, G.A., Inorg. Chem., 14, 306 (1975).

- 10.- Pillsbury, D.G. and Busch, D.H., J. Am. Chem. Soc., 98, 7836 (1976).
- 11.- Stevens, J.C. and Busch, D.H., J. Am. Chem. Soc., 102, 3285 (1980).
- 12.- Herron, N.H. and Busch, D.H., J. Am. Chem. Soc., 103, 1236 (1981).
- 13.- López-Morales, M.E., Bulkowski, J.E., Inorg. Chim. Acta, 54, L181 (1981).
- 14.- López-Morales, M.E., Gómez-Lara, J., Inorg. Chim. Acta, 101, 141 (1985).
- 15.- Melson, G.A.
Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds.
Plenum Press
London, 1979.
- 16.- Nakanishi, K.
Infrared Absorption Spectroscopy.
2nd. edition, Holden Day
1977.
- 17.- March, J.
Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure.
McGraw-Hill Kogakusha, Ltd.
Tokyo, 1968.
- 18.- Williams, D.H. and Fleming, I.
Spectroscopic Methods in Organic Chemistry.
3rd. edition, McGraw-Hill
London, 1980.

19.- Eliel, E.L.

Stereochemistry of Carbon Compounds.

McGraw-Hill

New York, 1962.

20.- Silverstein, R.M.

Spectrometric Identification of Organic Compounds.

3rd. edition, John Wiley & Sons, Inc.

New York, 1974.

21.- Nakamoto, K.

Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.

3rd. edition, John Wiley & Sons, Inc.

New York, 1978.

22.- Fernández, J.M., comunicación personal.