

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**SINTESIS DE UN NUEVO AGENTE
QUELATANTE**

14

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

MARTHA GRISELDA ALVA DE LA SELVA

MEXICO, D. F.

1974



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Tesis
1974
Met. 12



QUIMICA

JURADO ASIGANDO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: DR. FRANCISCO ESPARZA HERRADA.

VOCAL: DR. ANTONIO CAMPERO CELI.

SECRETARIO: ING. ALBERTO OBREGON PEREZ.

PRIMER SUP. IGNACIO RODRIGUEZ.

2o.SUPLENTE Q. PAULINA SANCHEZ GARCIA FIGUEROA.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DIVISION ESTUDIOS SUPERIORES DE LA

FACULTAD DE QUIMICA.- DEPTO. Q. INORGANICA.

SUSTENTANTE: MARTHA GRISELDA ALVA DE LA SELVA.

ASESOR: DR. FRANCISCO ESPARZA HERRADA.

A MIS PADRES:

CON PROFUNDO AMOR Y RESPETO,
POR LA CONFIANZA Y APOYO QUE
SIEMPRE DEPOSITARON EN MI.

A MIS HERMANOS:

POR SUS ESTIMULOS Y SU CONFIANZA.

CON CARINO PARA FELIPE.

AL DR. FCO. ESPARZA H.

POR SU DIRECCION Y CONSEJO

EN LA ELABORACION DE LA PRESENTE

TESIS.

| | |
|--------------------------------|----|
| IV. Discusión. | 29 |
| IV.1. Métodos analíticos | 30 |
| IV.2. Métodos espectrométricos | |
| IV.2.1. IR | |
| IV.2.2. U.V. | |
| IV.2.3. R.M.N. | |
| V. Conclusiones. | 33 |
| VI. Bibliografía. | 34 |

Con la expansión actual de la Química Inorgánica, se han podido encontrar dentro de ésta, campos -- de investigación que antiguamente -en su mayor -- parte-, se consideraron exclusivos de la Química Orgánica.

Uno de ellos, que es el tema de la presente tesis es el desarrollo de agentes quelatantes, cuyo esqueleto sea de estructura inorgánica.

En el caso particular del hexacloro ciclotrifosfano, se presenta una estructura especialmente -- interesante para la investigación de este tipo de compuestos; ya que el esqueleto del anillo, es -- plano, y los cloros unidos a los átomos de fósforo, están orientados hacia arriba y hacia abajo - del plano de la molécula. Esto sugiere poderosamente, la idea de que si se sustituyen dichos cloros por conjuntos atómicos mayores, y con pares electrónicos no compartidos, tales como carboxilos, aminas, etc., estos pares electrónicos, pueden eventualmente orientarse en tal forma, que den lugar a una molécula con una lejana forma de "araña", con las patas orientadas hacia el centro de los anillos, representándose por dichas -- patas, los pares electrónicos con capacidad ligan

te. Se puede ver inmediatamente, que al lograrse esto, se podrán tener al combinarlo con elementos de transición, dos tipos de complejos:

a) por una parte, complejos en los cuáles la molécula actúa como un ligando hexadentado; en el caso del fosfonitrilo cis trisustituído por carboxilos; o bien:

b) como ligandos bidentados, que sean capaces de formar cadenas utilizando como puente un elemento de transición.

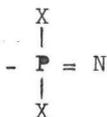
El problema pues, que se planteó, fue por una parte, sustituir los halógenos por carboxilos; y por otra parte, formar un complejo, utilizando como elemento central del mismo, el cobalto por la gran estabilidad que tienen los complejos formados por él.

II. FUNDAMENTOS.

II.1. FOSFONITRILOS.

II.1.1 ANTECEDENTES.

Estos compuestos forman una rama de la Química - Inorgánica; y se les denomina así, por estar formados por una secuencia del siguiente grupo:



Estas unidades, asociadas, pueden formar compuestos cíclicos o lineales, variando el número de unidades repetidas.

Aquí, nos ocuparemos principalmente del hexacloro ciclotrifosfazeno; obtenido por primera vez en -- 1834, por Wohler y Liebig, utilizando para ello., pentacloruro de fósforo y cloruro de amonio.

Medio siglo después, H. Stoky propone su estructura, y encuentra que el primer miembro de la serie es el mencionado arriba; también identifica - sus homólogos: $(NP Cl_2)_n$ donde: $n = 3$ a 7 y estudia sus propiedades fisicoquímicas.

Fue en 1924, cuando se introduce ala síntesis, el uso de un solvente inerte, mismo que aún se utiliza en la preparación de este tipo de compuestos.

El interés real, en la investigación de estas sus

tancias, se inicia veinte años atrás, con trabajos de sustitución de halógenos, por moléculas orgánicas, permitiendo toda una gama de organofosforados, que tienen gran número de aplicaciones³⁹, algunas de las principales, son por ejemplo, la preparación de polímeros lineales no inflamables fluidos hidráulicos que se usan como aditivos para lubricantes y aceites, debido a sus propiedades antioxidantes y su resistencia a la degradación; también como aditivos para gasólinas, adhesivos, plastificantes, dieléctricos y aislantes, ya que además tienen gran resistencia al calor y a la corriente eléctrica; en sustancias semiconductoras para revestimientos de vidrio, como agentes de tratamiento de algodón, celulosa y otros textiles, aprovechando su resistencia al calor, como fungicida, pesticida y esterilizador de ciertos insectos así como agente regulador del crecimiento de vegetales; entre las aplicaciones médicas, la más importante está en la quimioterapia del cáncer. Todas estas propiedades, han fomentado el interés tanto comercial como científico, para una mayor y mejor investigación en la síntesis de nuevos compuestos y de sus propiedades. Para llevar a cabo dichos estudios, se hacen todo tipo de análisis, cuantitativo y espectrométrico; este último, se -

ha desarrollado muchísimo en este aspecto, dirigido a las sustancias fosfonitrílicas; apareciendo nuevos métodos de gran utilidad, entre ellos está la espectrometría Raman y la resonancia de fósforo principalmente; además de las técnicas habituales, como son UV, V. IR, RMN, y difracción de rayos X.

La estructura del trímero, fue confirmada en 1939 mediante estudios de Rayos X y otros métodos espectrométricos, con los que se determinó por un lado, la geometría molecular, y por otro, la naturaleza de los enlaces P-N.

II.1.2. MÉTODOS DE ESTUDIO.

II.1.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Estos estudios confirman la fórmula -en caso del hexacloro ciclotrifosfazeno-, $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3)_3$ y su estructura cíclica^{12,62}, asegurando que es un hexágono casi plano y regular, con átomos alternados de fósforo y nitrógeno; y los dos átomos de cloro correspondientes a cada fósforo, se sitúan uno hacia arriba y otro hacia abajo del plano del ciclo Wilson y Carrol⁶², usaron un monocristal rómbico y una cámara de Weissenberg, encontrando los siguientes resultados:

$$\text{P-N} = 1.581 \text{ \AA} \quad \text{P-Cl} = 1.993 \text{ \AA}$$



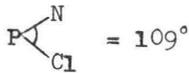
$$= 118.4 \text{ \AA}$$



$$= 121.4^\circ$$



$$= 101.3^\circ$$



La igualdad de distancias P- N excluye los enlaces simples y dobles alternados, lo que indica un carácter aromático, ver fig #1

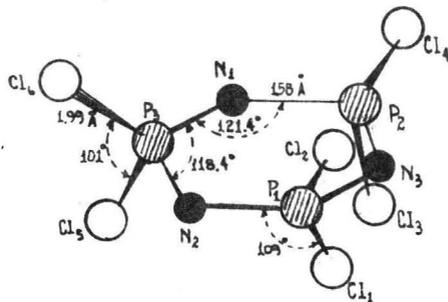


Fig. # 1 Estructura del $(NPCl_2)_3$

II.1.2.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.

IR. y RAMAN. Es necesario un estudio sistemático de los halofosfazenos, en sus diferentes estados de agregación, por ejemplo, el caso del hexaclorociclotrifosfazeno, que es plano en fase vapor, líquido o sólido, en cambio, el tetrámero es plano en fase vapor y deformado en sus fases condensadas. Para lograr un aspecto general de las formas normales de vibración, Fiequilmont y su grupo, iniciaron estas investigaciones en 1939³⁵; y en el año de 1954, Daash²⁷ y su grupo, determinaron el espectro IR y Raman. Posteriormente, Califano los determina en fase vapor, en solución y en pastilla de bromuro de potasio^{14,15}. Los datos más recientes fueron aportados por Paddock y Chapman¹⁶. Por otra parte hay que tomar en cuenta que existen diferentes rangos de vibraciones, según las vibraciones del anillo, que proporcionan determinadas formas al mismo, como se muestra en la figura #2.

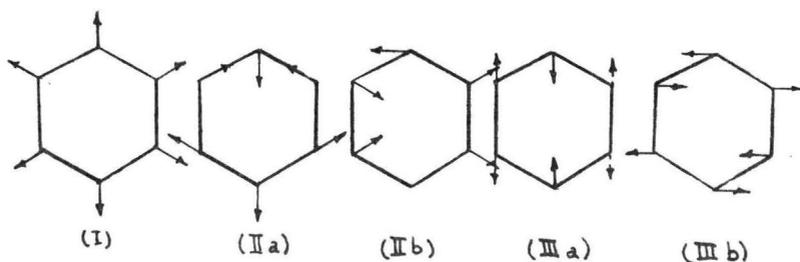


Fig. # 2 Vibraciones de estiramiento del anillo.

En el caso de los fosfazenos, la relación de masas del P y del N, tiene influencia en la distribución de las frecuencias, tomando en consideración, la condición de onda estacionaria. Como resultado, encontramos diferentes bandas que corresponden a las diferentes formas; por ej. la forma degenerada marcada II presenta una banda intensa en 1218cm^{-1} que le es característica.

II.1.2.3. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

Proporciona datos para conocer la estructura molecular y electrónica, y la influencia de grupos exocíclicos tales como NH_2 , NHCH_3 etc. sobre la forma y dimensión del ciclo, además del tipo de sustituyente.

II.1.2.4. UV y VISIBLE.

Los compuestos fosfonitrílicos no absorben ninguna radiación en la región del visible; en cambio todos los espectros ultravioleta de todos los compuestos de fosfazeno son exactamente iguales, sin tomar en cuenta el tamaño del ciclo; la primera banda que aparece, lo hace en 250m_μ hacia longitudes más cortas -en caso del hexacloro ciclotrifosfazeno, absorbe entre 250 y 200m_μ ^{43,44.}

II.1.3. TEORIAS DEL ENLACE EN LOS FOSFAZENOS.

Las propiedades tan especiales de los fosfazenos se pueden explicar en base a las diferentes teorías de enlace que se han desarrollado en torno a ellos.^{21,30.}

Basándose en una molécula cíclica de representación $(AB)_n$; el átomo A, es el que proporciona el orbital P_n y proviene de la primera fila de la tabla periódica. El átomo B proviene de la segunda fila, con orbitales d; por lo que las delocalizaciones de ambos son diferentes.

Existen dos teorías que tratan sobre este tipo de enlace:

1. La teoría de Craig, fundamentada en el carácter cíclico de la delocalización del enlace $P_n - d_n$ y lo compara con la delocalización del enlace p d en los hidrocarburos aromáticos.
2. La teoría de Dewar, que se basa en la delocalización no cíclica del enlace $p_n - d_n$, que forma un sistema de enlace débil de tres centros o islas.

II.1.3.1. DELOCALIZACION CICLICA.

El enlace de los ciclofosfazenos, presenta características aromáticas, debido a la superposición alternada de orbitales $p_n - d_n (d_{xy})$, a diferencia de la aromaticidad de los compuestos orgánicos, -

en los que se relaciona con la superposición de orbitales p entre átomos de carbono.

En el caso de los fosfazenos, el sistema de electrones π está formado por los orbitales p_{π} del nitrógeno y los d_{π} del fósforo, en forma alternada²² como se muestra en la fig. # 3:

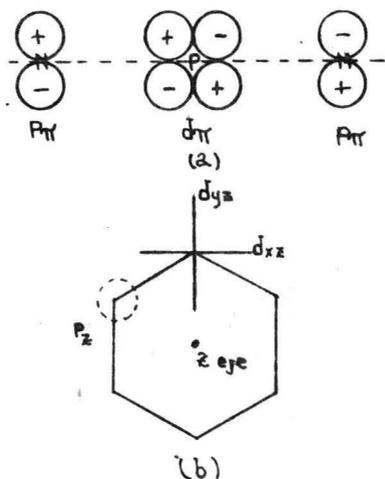
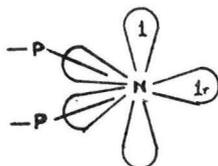


Fig. # 3 .- a) Sistema alternante p_{π} - d_{π}

b) orientación convencional de los orbitales d y p.

Las combinaciones lineales de los orbitales atómicos, en sistemas cíclicos, se determinan mediante una serie de análisis simétricos (21, a 26, 50 a

53, 60, 61, 73, 12 y 6). En el nitrógeno, la simetría orbital⁵ se aprecia en la figura # 4



Fi. 4.- Arreglo de la simetría orbital del nitrógeno.

el nitrógeno, presenta el par no compartido sp^2 , en posición ecuatorial y el electrón no apareado en el orbital p_z .

Por su parte el fósforo, tiene una simetría tal, que sus orbitales $3s$ y $3p$ están llenos, por lo tanto, el enlace π que abarque el orbital d_{π} es posible, ya que un electrón de cada átomo, de fósforo y de nitrógeno, entrarán en una estructura enlazante π , a esto es a lo que se le llama un enlace $p_{\pi} - d_{\pi}$.

La superposición de orbitales híbridos sp^2 del nitrógeno y los sp^3 del fósforo, se consideran enlaces σ ; en ellos queda un electrón sobre cada á

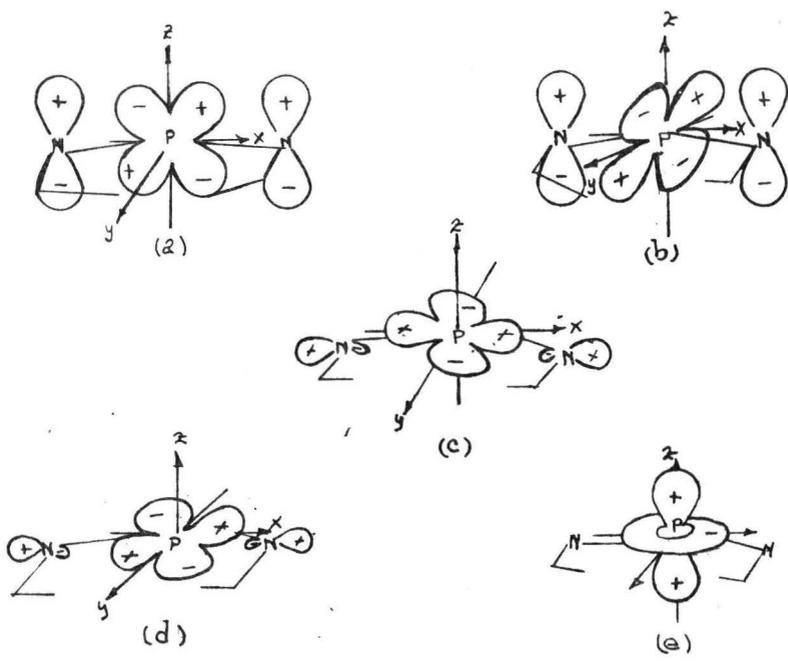


Fig. 6 Esquemas de superposicion para el enlace π

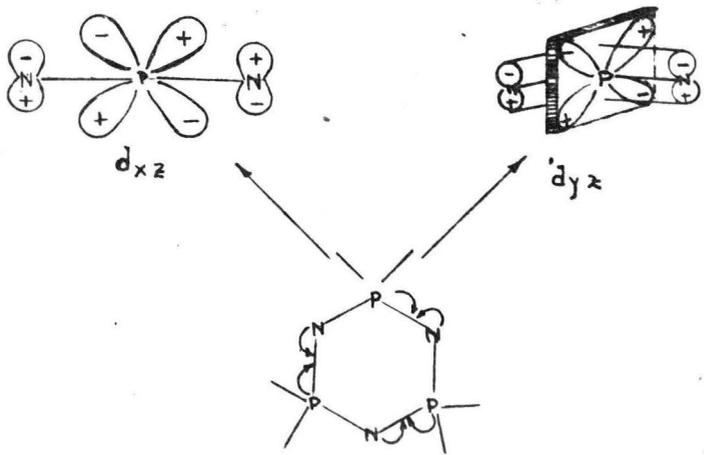


Fig 7 Formación del esqueleto $d_{\pi}-\pi^*$

tomode nitrógeno, ocupando el orbital p_z ⁵².

Para que el enlace $2p_\pi - 3d_\pi$ se considere como tal, debe existir una simetría adecuada en los orbitales p_z del nitrógeno. En el caso de los fosfazenos cíclicos, sus enlaces P-N, se definen en un plano determinado, ya sea xy, donde el eje z es perpendicular al plano de simetría; y el eje y bisecta el ángulo del anillo N-P-N^{51,53}, como se ve en la figura # 5:

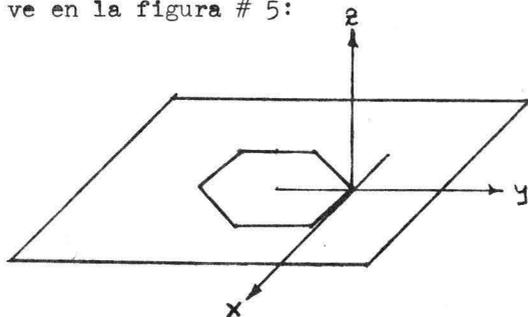


Fig. # 5. Ejes en anillos planares.

En este sistema de coordenadas, la orientación de los cinco orbitales d se puede apreciar mejor en la fig. # 6.

Existen dos tipos posibles de interacción en el anillo. y ". De ellos el más importante es el . Los dos orbitales del fósforo, d_{xz} y $d_{x^2-y^2}$ forman el sistema que se muestra en la fig. # 7.

Los compuestos d_π no requieren ser idénticos, simétricamente hablando; se dice entonces, que el orbital d_{xz} , está involucrado más que el d_{yz} , por

esa razón, se supone que se forma un sistema π de localizado, diferente al del benceno, puesto que las interacciones de los orbitales d_{xz} con los orbitales $2p_{\pi}$ sobre uno y otro lado, tienen signo opuesto.

De todo lo anterior, tenemos dos conclusiones:

1. Cualquier no. par de electrones forma un sistema cerrado, para diferentes electronegatividades de los orbitales.
2. Las energías π de los electrones π -por cada uno-, se incrementan constantemente con el tamaño del anillo, para diferentes electronegatividades dadas.

II.1.3.1.a. DELOCALIZACION DEL PAR NO COMPARTIDO.

El par no compartido del nitrógeno, está en un orbital sp, con los ejes en el plano de los anillos²⁶; se ha dicho que estos electrones se pueden utilizar para dar el carácter adicional π del enlace P-N. Esta posible interacción π está dada = por los electrones del par no compartido del nitrógeno; cuando son donados al fósforo, formando un enlace coordinado π . El resto de los orbitales 3d del fósforo, (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$), son capaces de aceptar estos electrones; por lo que se superpone a los electrones sp del nitrógeno, sobretodo a ambos lados del átomo^{24,5}, fig. # 8.

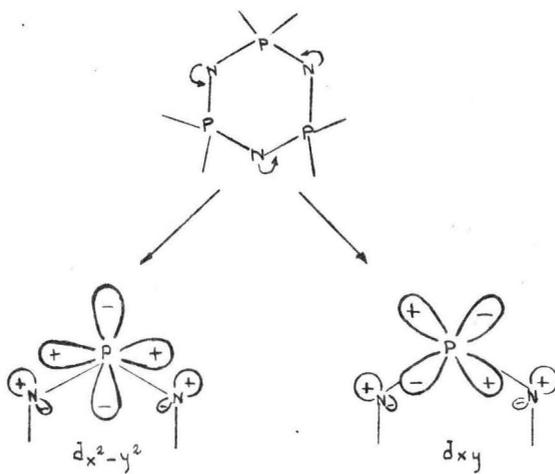


Fig 8 Formacion del sistema π^1

Si los ligandos tienen altas electronegatividades (grupos exocíclicos), la tendencia del fósforo a ganar electrones del par sólo del nitrógeno, disminuye; por tanto, puede hacerse un segundo conjunto de electrones delocalizado, que ocupan orbitales moleculares simétricos a la reflexión del plano molecular, semejante a la delocalización π . Teóricamente se pueden formar las siguientes estructuras, cuando la transferencia de carga del nitrógeno al fósforo, ocurre con sus valores máximos, fig. # 9.

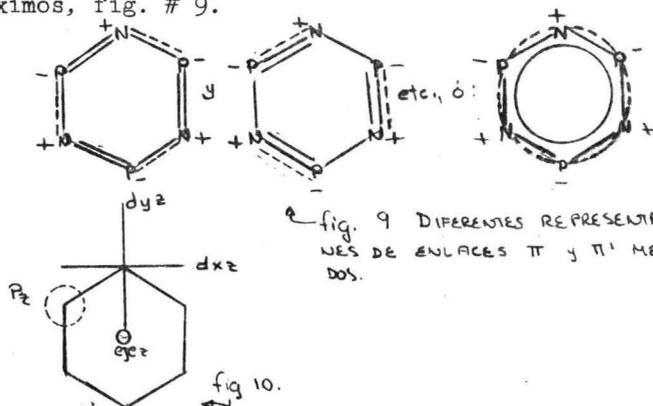


fig. 9 DIFERENTES REPRESENTACIONES DE ENLACES π y π' MEZCLADOS.

II.1.3.2 DELOCALIZACION NO CICLICA.

Esta es una teoría³⁰ con la que se explican los enlaces cíclicos P-N. En ella, los orbitales disponibles para el enlace π en los anillos de $(NP Cl_2)_3$ son el p_z del nitrógeno y los d_{xy} y d_{yz} . (fig. 10)

Los dos últimos tienen los mismos valores de --- electronegatividad, lo que prohíbe la delocalización completa del sistema.

Según Dewar, la combinación lineal de los átomos -de sus orbitales- y de los orbitales moleculares del sistema clorofosfazeno, cada d_{xz} y d_{yz} es -- reemplazado por orbitales híbridos d_{π}^a y d_{π}^b formados por la combinación lineal de:

$$d_{\pi}^a = 1/\sqrt{2} \quad (dxz + d_{yz})$$

$$d_{\pi}^b = 1/\sqrt{2} \quad (dxz - d_{yz})$$

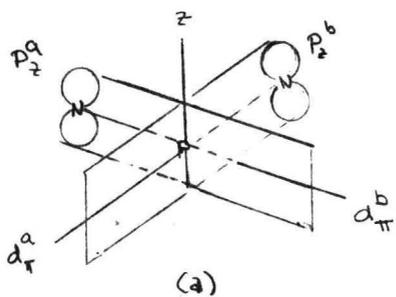
La relación entre los orbitales ortogonales d_{π}^a y d_{π}^b con los orbitales p_z del nitrógeno⁶⁶, se -- muestran en la fig. 11. Esta relación de un sistema casi independiente de enlaces de tres centro que contienen dos átomos de fósforo y un átomo de nitrógeno.

Las dos teorías sostienen los siguientes puntos - comunes:

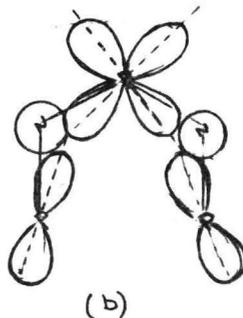
- a) armazón cíclica con enlaces σ de Nitrógeno, híbridos sp^2 y de fósforo híbridos sp^3 .
- b) Un sistema de enlace π superpuesto, proveniente de los orbitales del nitrógeno p_{π} y de los orbitales d_{π} del fósforo. fig. 12.

Las diferencias básicas son: la interrupción de la nube electrónica del sistema π para cada átomo de fósforo -Dewar-, contraria a la extensión de la

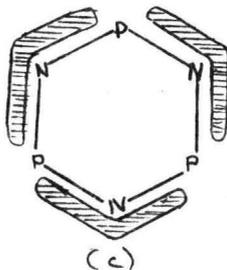
FIG. 11



ORBITALES ORTOGONALES d_{π}^a y d_{π}^b

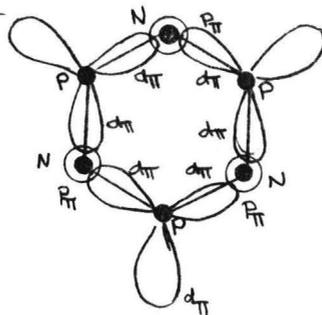


DELOCALIZACIÓN MODELO ISLA.



MODELO DE ENLACE π DE TRES CENTROS.

FIG. 12



ESQUEMA DE ENLACE $\pi_{\pi} - d_{\pi}$.

nube del mismo sistema según Craig.

II.1.3.3

ENLACE EXOCICLICO!

Se trata del enlace π entre fósforo y grupos ligados, lo cuál es posible también en los fosfazenos. Se considera que la contribución más importante es la del orbital d_{z^2} (fig.13)

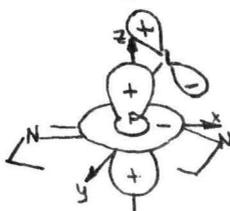
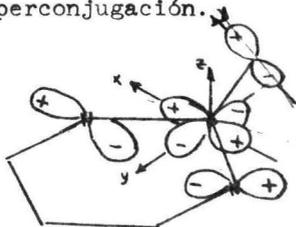


FIG. 13. ENLACE π ENTRE EL d_{z^2} DEL P Y EL GRUPO LIGANDO.

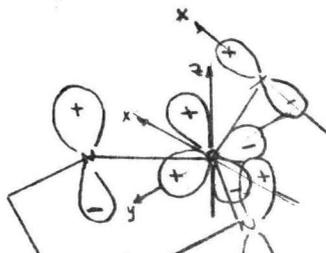
Fig. 13.- Enlace entre el d_{z^2} del fósforo y el grupo ligado.

pero también existen las contribuciones de los orbitales d_{xz} y $d_{x^2-y^2}$ (fig. 14).

Los grupos exocíclicos pueden ser capaces de liberar electrones del fósforo por interacción π , lo que implica una donación de pares solos o una hiperconjugación.



ORBITALES MOLECULARES SIMÉTRICOS π_3 (π).



ORBITALES ASIMÉTRICOS π_2 (π').

II.1.4. ADUCTOS Y COMPLEJOS.

Debido a la estructura de los hexaclorociclotrifosfazenos, éstos se caracterizan por el par electrónico libre, presente por cada átomo de nitrógeno; esos pares, en el caso del trímico, que es la materia prima en este caso, es susceptible de unirse a un protón o a un complejo que contenga basesceptoras de electrones.

Según su comportamiento, los fosfazenos pueden formar sales y complejos, por ej.:

II.1.4.1. COMPORTANDOSE COMO BASES DE BRONSTED-LOWRY.

Forman aductos tipo sales, con ácidos^{56,10,70}, entre ellos están los percloratos $(\text{NPCl}_2)_3 \cdot \text{HClO}_4$; $\text{NPCl}_2 \cdot 2\text{HClO}_4$, etc. los acetatos $\text{NP}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{HOOCCH}_3$ (7φ). Sales de ácidos halogenados como $(\text{NPF}_2)_3 \cdot 2\text{NF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁷; $\text{NP}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{HCl}$ ⁵⁵, entre otros. Todos ellos pueden reaccionar con bases orgánicas, dando el fosfazeno libre, mismo que también se puede obtener al mezclar los aductos con agua⁵.

En ellos, los componentes ácidos, están unidos químicamente⁵⁵. Las características tipo sal de los aductos formados por ácidos halogenados, pueden ser demostradas mediante reacciones características, por ejemplo la formación instantánea de haluros de plata, en presencia de percloratos de pla

ta, de donde se deduce que los aductos se forman de la protonación del fosfazeno, dando un catión, el fosfazenio:



Siendo la primera protonación en un átomo de nitrógeno del anillo, aunque los sustituyentes sean fuertemente básicos.

El grado de protonación depende de qué tan fuerte o débilmente donadores de electrones sean los ligandos unidos al fosfazeno, y a la fuerza del ácido.

Se pueden formar aductos con una, dos o tres moléculas de ácido, siendo los más comunes con una sola molécula de ácido.^{10,29,57}

Debido a que los clorofosfazenos tienen una fuerza básica muy débil, puesto que los cloros jalan electrones del anillo, se reduce en mucho la disponibilidad del par libre de electrones del nitrógeno.

En el caso de los alquil y aril fosfazenos, su fuerza básica se incrementa en el siguiente orden:

$R = CF_3 < P < \text{Clorobenceno} < \text{benceno} < Et$; con los que se reflejan las características donadoras o receptoras de los ligandos.

Se puede generalizar lo anterior para el caso de los alcoxi y los arilofosfazenos. Los trímeros cíclicos, tienen menor fuerza básica que los tetrameros cíclicos; siendo el inverso cuando existen

sustituyentes que son fuertes donadores de electrones.

Mediante la fuerza básica, se puede distinguir entre isómeros geminales y no geminales; aunque esto no es tan sensible como para distinguir un cis de un trans.

II.1.4.2. COMPLEJOS DE COORDINACION.

Los fosfazenos cíclicos, pueden complejarse con haluros y carbonilos metálicos; con haluros alquílicos y con tetrafluoroboratos entre otros; dentro de los haluros metálicos, se distinguen dos tipos de complejos:

a) Por ionización del haluro de fósforo, complejándose con haluro metálico^{12, 54} entre ellos están los complejos relacionados entre los trifluorociclotrifosfazenos.¹⁷

b) Complejos formados por coordinación del metal con un átomo del anillo.^{20, 47}

Si existe cloro como ligando, del ciclotrifosfazeno, por ser fuertemente electronegativo, se forman complejos sigma, sólo con los ácidos de Lewis más fuertes, y si los ligandos son compuestos donadores de electrones, forman complejos con los ácidos de Lewis débiles.⁵

Los ciclofosfazenos y las moléculas aceptoras-donadoras de electrones clásicas, como el tetracianoet

leno, forman complejos $\pi^4, 28$ aunque esto no se ha confirmado, por ser una formación débil, incapaz de detectarse por técnicas espectroscópicas comunes.

II.1.4.3 ADUCTOS DE INCLUSION.

En ellos, algunas moléculas de fosfazenos, como - el tris (o fenil endioxo) ciclotrifosfazeno, atrapan moléculas de solvente, con el que cristalizan como cristales monoclónicos o triclónicos, caso - de los clatratos; por ej. el clatrato formado por el tris (o fenilén diamina) ciclotrifosfazeno, que retiene cetonas y ésteres, y se piensa que lo estabiliza-el aducto- las fuerzas de enlace de hidrógeno.

II.1.4.4 COMPLEJOS SANDWICH.

Actualmente se hacen investigaciones sobre este tipo de complejos, en los que el metal de transición se encuentra atrapado por dos moléculas de - ciclofosfazeno formando un "sandwich". Algunos de ellos son bastante estables y presentan propiedades muy especiales, aunque su estudio esté aún en proceso.

Los compuestos de Co III son muy numerosos, esto se debe a que por lo general, tienen reacciones - de intercambio de ligandos, relativamente lentas. Estos compuestos, han sido muy estudiados, sobre todo desde el punto de vista isomérico, la forma estérica de la reacción, y las propiedades generales de los compuestos octaédricos y cuadrados - antiprismáticos.

El Co III tiene una gran afinidad por los donadores nitrogenados, sobretodo por los que contienen grupos amina, amonio, nitrilo, tiociano, así como iones haluro y moléculas de agua.

Estos compuestos son sintetizados en varios pasos y por lo regular, se empieza con una oxidación -- del cobalto II en solución con agua oxigenada y - un catalizador como el carbón activado, teniendo en presencia los iones ligandos.

El ión libre de Co III, en forma de ión d^6 , tiene cualitativamente el mismo diagrama de nivel de energía que el Fe II. Sin embargo, con Co III, el $^1A_{1g}$ originando energía uno de los singuletes de alta energía de la liberación rápida del ión, cruza el estado $^5E_{2g}$ a un valor muy bajo de .

todos los compuestos octaédricos de Co III conocidos, tienen estados basales diamagnéticos, con -- excepción de $Co(H_2O)_3F_3$ que son paramagnéticos

con cuatro electrones desapareados.

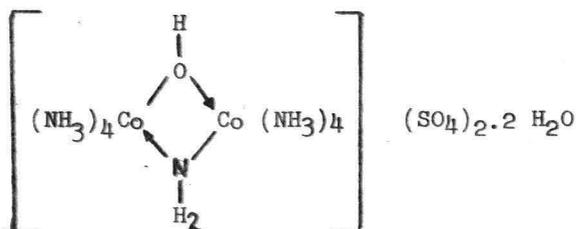
El espectro visible de los compuestos de Co III - puede pensarse casi con seguridad, que existan en transiciones desde el estado basal $^1A_{1g}$ a otros es tados singuletes.

Aunque el patrón de niveles de eergía completos - para el Co II no se conoce detalladamente, las dos bandas encontradas en el Visible, de compuestos - octaédricos regulares de Co III, representan tran siciones de estados superiores $^1T_{1g}$ y $^1T_{2g}$!

En compuestos del tipo $Co A_4B_2$ que pueden existir en configuraciones cis y trans, existen ciertas se ñales espectrales que son diagnósticos de cada -- configuración cis o trans y cuyo origen está pre- cisamente en el deslizamiento del estado 1T_g a - los alrededores más bajos. Presenta una simetría especial, lo que demuestra más objetivamente la figura # 1B.

En teoría, el deslizamiento del estado $^1T_{2g}$ es li gero, mientras que el de $^1T_{1g}$ es marcadamente divi dido en el isómero trans, aunque hay una diferen- cia básica en las posiciones de los ligandos A y B en series espectroquímicas. Esto se debe a que el isómero cis carece de centro de simetría y por lo tanto puede esperarse que su espectro sea más int tenso en comparación con el del isómero trans.

LOS complejos cobálticos - Co III-, tienen carácter iónico; aunque el número de coordinación del átomo de Co en complejos, es siempre seis, el rango de acomplejamiento divide éstos en neutros, aniónicos y catiónicos, algunos de ellos continúan 2,3 o más átomos de Co en el catión, como es el caso del sulfato:



Cuando un complejo contiene más de un átomo de metal, se le llama complejo polinuclear. En el caso del cobalto, éste no forma este tipo de complejos con forma aniónica. La adición de ligandos al ión cobáltico, da por resultado un complejo muy estable, como ejemplos característicos están el CoF_3 y el $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$.

En el caso de los ligandos cargados negativamente y unidos al cobalto; los cationes cobaltoso o cobáltico, se convierten en aniones. Existirá una estabilidad relativamente buena. Los compuestos aniónicos cobálticos son mucho más estables que los cobaltosos, cosa comprobable en compuestos cianógenos.

III! REACCIONES.

III.1. MATERIA PRIMA.

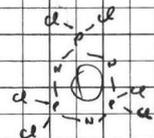
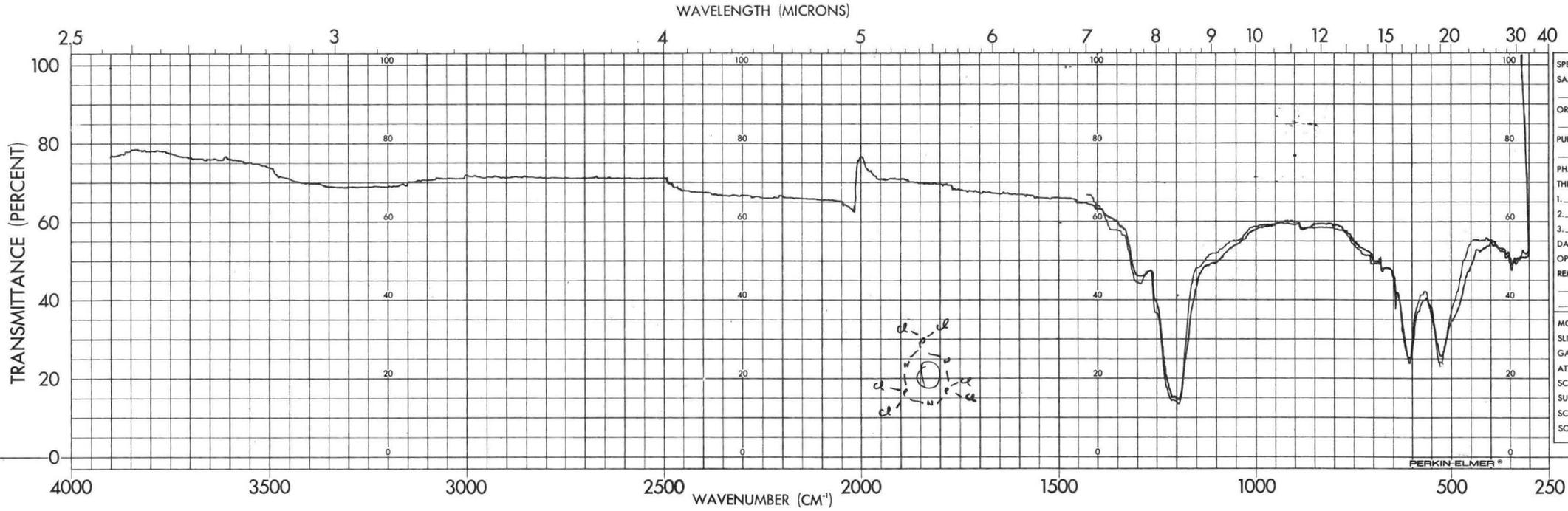
La primera parte de esta síntesis, consistió en - la preparación del hexacloruro de ciclotrifosfaze no, utilizando una síntesis modificada para la op timización de la formación de compuestos cíclicos de fosfonitrilos⁵, esta técnica está basada en la original, realizada por Schenk⁶⁵ con algunas varia ciones^{33,45}, pero utilizando las mismas sustancias -pentacloruro de fósforo y cloruro de amonio-, y como solvente tetracloroetano sym.^{2,45} La reacción se llevó a cabo en un tiempo aproximado de vein te horas,⁴⁰ y al final se hicieron cristalizaciones y sublimaciones para purificar. Esquema # 1.

III.2. SUSTITUCION.

Para realizarla, se escogió la técnica tradicional de Grignard, utilizando un aparato que se aprecia en la figura 16. La técnica es la siguiente:

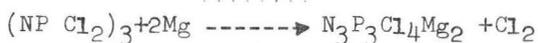
En un matraz Quickfit de dos bocas, se coloca un gramo de hexacloro ciclotrifosfazeno recublimado, el matraz debe estar perfectamente seco y flamea do previamente, además, dentro del sistema, debe haber una corriente de nitrógeno, para evitar to da presencia de agua; al matraz se adiciona magne sio en forma de viruta fina, en cantidad estequio

SAMPLE THICKNESS SUBSTITUO



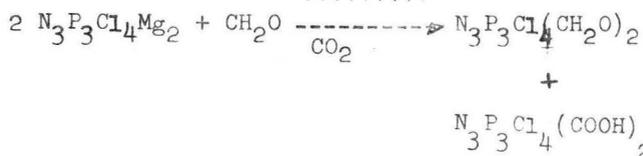
| | |
|------------------|--------------|
| SPECTRUM NO. | 486 |
| SAMPLE | |
| ORIGIN | Free Expense |
| PURITY | |
| PHASE | |
| THICKNESS | |
| 1. | |
| 2. | |
| 3. | |
| DATE | |
| OPERATOR | |
| REMARKS | |
| MODEL 521 LINEAR | |
| SPLIT PROGRAM | |
| GAIN | |
| ATTENUATOR | |
| SCAN TIME | |
| SUPPRESSION | |
| SCALE EXPANSION | |
| SOURCE | |

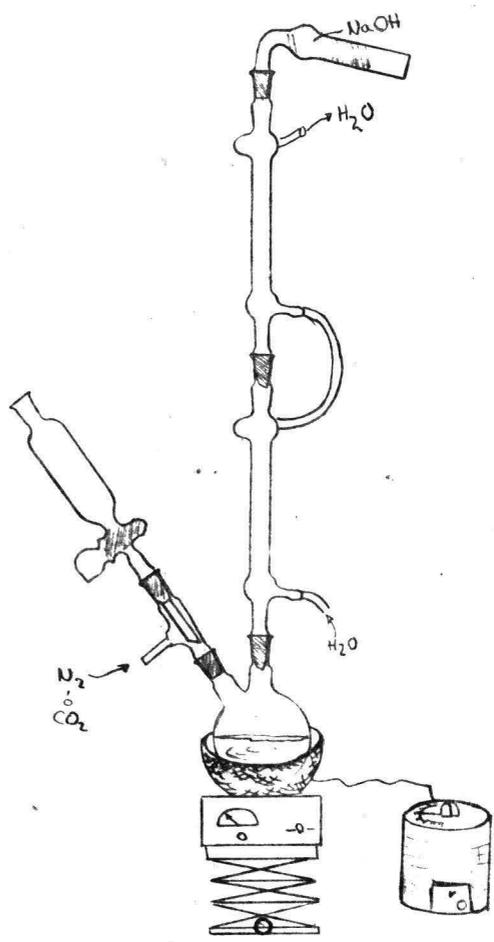
métrica suficiente para dos sustituciones; se flama nuevamente, a punto de fusión del fosfazeno, y en ese momento, se deja de calentar, y se agrega un cristal de iodo resublimado; se deja enfriar el sistema, y una vez tibio, se gotean aproximadamente 30 ml de tetrahidrofurano bien seco, a la mitad de la adición se comienza a calentar poco a poco hasta alcanzar la ebullición al final de la adición, se mantiene en esas condiciones aproximadamente tres horas, llevándose a cabo la siguiente reacción: esquema # 1-a.



Una vez transcurrido ese lapso de tiempo, se adiciona nuevamente por goteo, y cambiando la corriente de nitrógeno por una de bióxido de carbono, alrededor de 2.5 ml de formaldehído en solución de metanol, dejándose a reflujo durante tres días.

Cabe hacer notar, que es necesario que tanto la corriente de nitrógeno como la de bióxido de carbono estén perfectamente libres de humedad; para lo cual, utilizamos en el caso de la corriente de nitrógeno una columna de potasa, para evitarla, y en el caso del bióxido de carbono, una de drierita. La reacción que se llevó a cabo, en esas condiciones, es la siguiente:

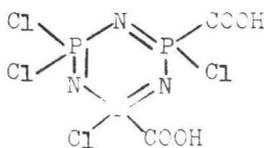


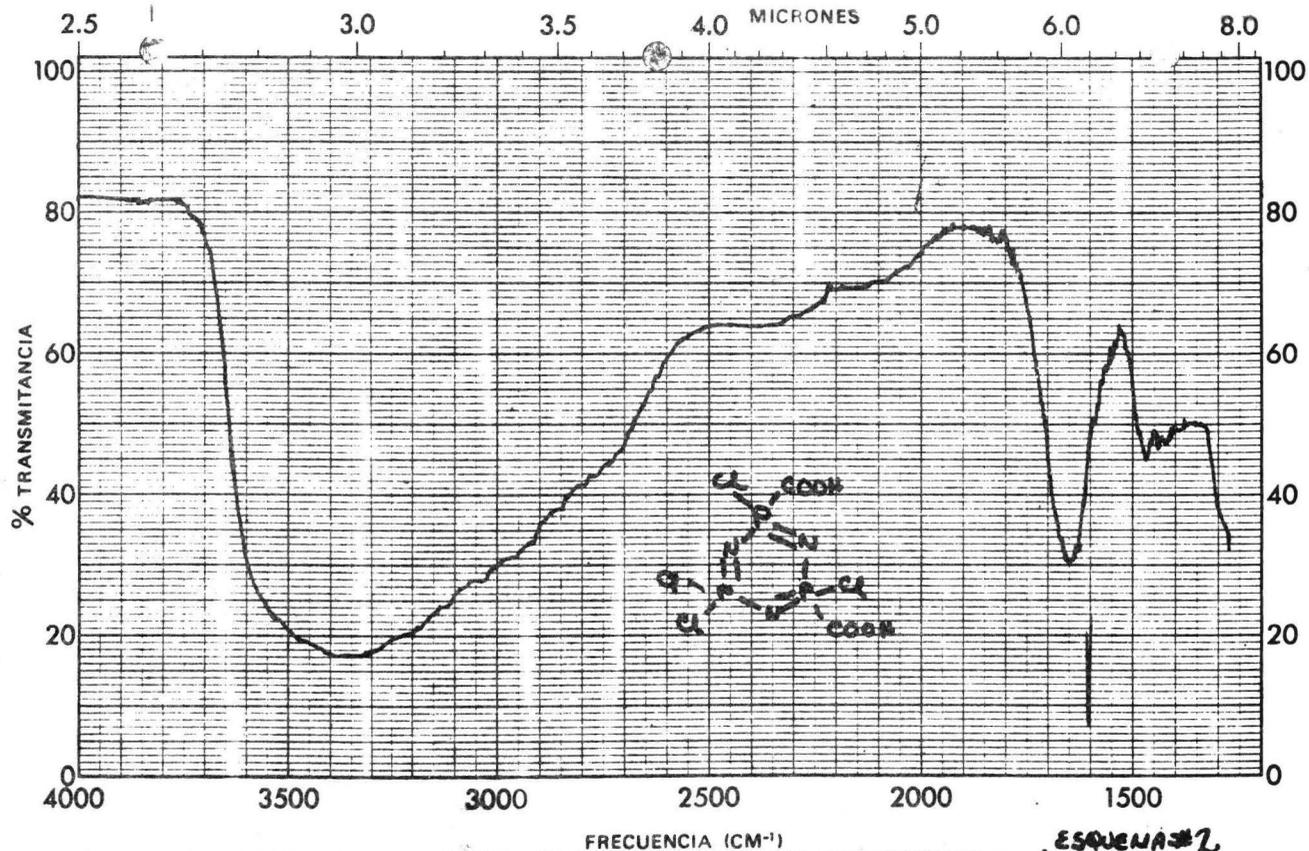


ESQUEMA 1-a.

El resultado de la reacción anterior, fueron unos cristales blancos, cuyos análisis, IR, etc. indican que se trata de una sustancia con sustituciones de grupo carboxilo, y de grupo aldehído, con propiedades poliméricas; ambas insolubles en solventes comunes, y sólo separables por sublimación al vacío, en baño maría a 90°C. El solvente por otra parte, se evaporó al vacío también en baño maría, quedando un residuo líquido, oleoso de color amarillento, de olor característico; cuyos análisis cuantitativos y espectrométricos, son también correspondientes a una sustancia con un grupo -- carboxilo en su estructura, que además es miscible en metanol únicamente, y se descompone con agua. Ver esquema #2. Dichos estudios presentan la posibilidad de que se trate de una molécula - de clorofosfonitrilo, sustituida dos veces por - grupos carboxilo.

Atendiendo a las características de esta sustancia en especial, se le seleccionó para seguir con ella el proceso de la síntesis. La estructura que supusimos es la siguiente:

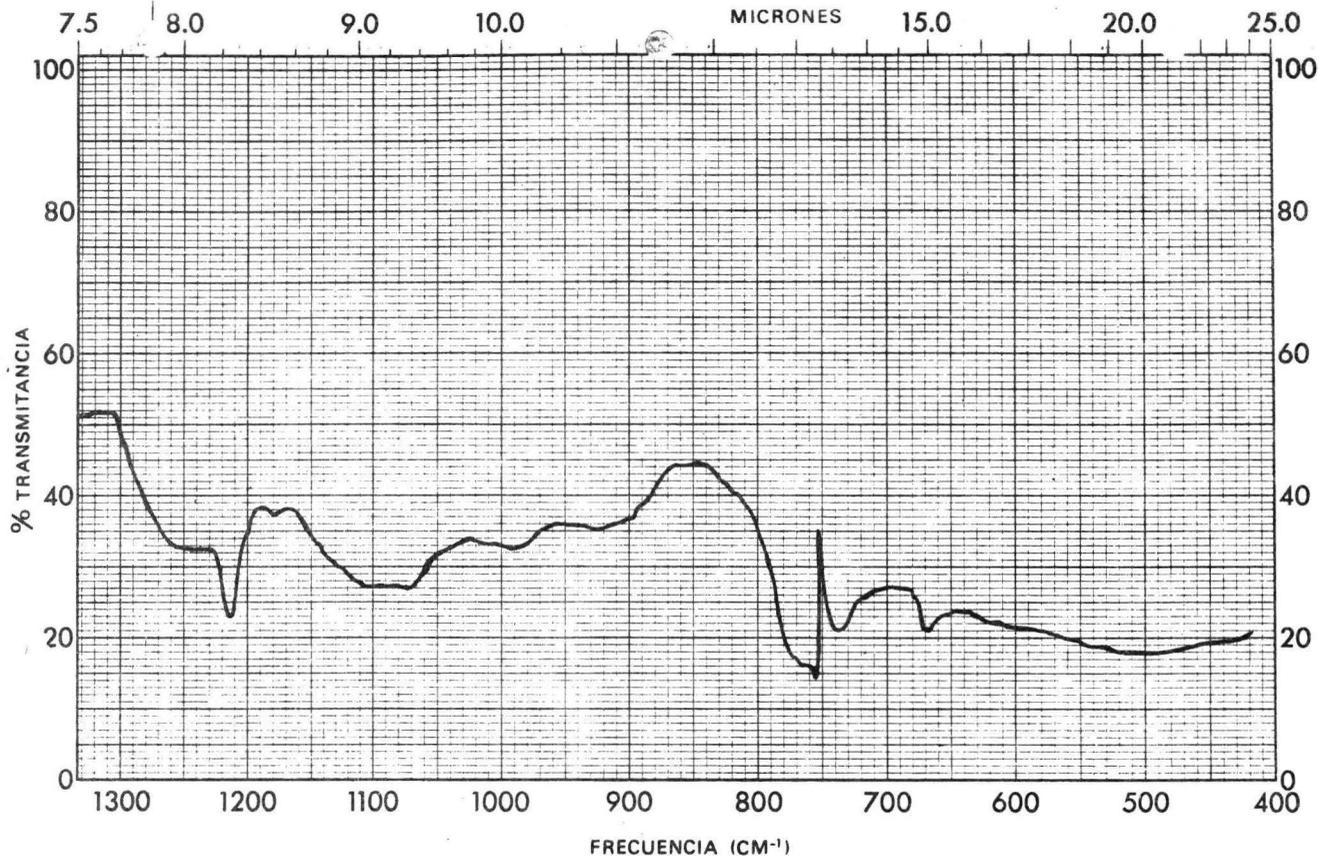




50

| | | | | | | | |
|---------|---------------|------------------|--------------|-----------------|-----------------|----------|----------------|
| MUESTRA | <i>1-c</i> | CURVA Nº | <i>15065</i> | VEL. DE BARRIDO | <i>24</i> | OPERADOR | <i>Ch</i> |
| ORIGEN | <i>Mattha</i> | CONC. | <i>—</i> | RENDIA | <i>N</i> | FECHA | <i>9/10/74</i> |
| SOLENTE | | ESPAZOR DE CELDA | <i>—</i> | COMENTARIOS | <i>paciente</i> | | |
| | | REFERENCIA | <i>aid</i> | | | | |

ESQUENA #2



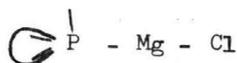
50
50

| | | | |
|---------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------|
| MUESTRA <u>V-C</u> | CURVA Nº <u>15065</u> | VEL. DE BARRIDO <u>200</u> | OPERADOR <u>Ch</u> |
| ORIGEN <u>motha</u> | CONC. <u>—</u> | RENDIJA <u>N</u> | FECHA <u>9/10/72</u> |
| SOLVENTE <u>—</u> | ESPOSOR DE CELDA <u>—</u> | COMENTARIOS <u>Pelusa</u> | |
| | REFERENCIA <u>—</u> | | |

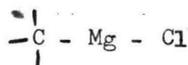
IV.

D I S C U S I O N.

Dado que el problema inicial del presente trabajo era la sustitución de uno o varios cloros del fosfazeno por carboxilos, se intentó, con éxito, aplicar la ya conocida reacción de Grignard al compuesto de fósforo, formando un compuesto del tipo:



que se asemeja al compuesto:



Aunque no fue posible aislar este compuesto y simplemente se le consideró un intermediario de la síntesis, cuando fue tratado el mismo con formaldehído en atmósfera de CO_2 , se obtuvo un compuesto que dió las reacciones del carboxilo así como su espectro de Resonancia Magnética Nuclear -esquema #4. Este compuesto se utilizó entonces para formar el complejo con el cobalto; y se escogió el CoF_3 por poder tenerse en este compuesto el metal sin ligandos extraños de coordinación y al mismo tiempo sin la enorme estabilidad química que tienen otros halogenuros anhidros de elementos de transición, como de CrCl_3 por ejemplo.

El resultado que se obtuvo fue el compuesto de color azul intenso, lo cuál indicaba que podía tra-

tarse del complejo buscado, ya que este color es normalmente, el que adquieren los complejos de Co III hexacoordinados con oxígeno.

Para llevar a cabo la caracterización del compuesto; la sustancia final ya evaporada a sequedad, fue tratada mediante métodos analíticos cuantitativos y espectrométricos, con el fin de conocer su estructura molecular. Los resultados fueron los siguientes:

IV.1

MÉTODOS ANALÍTICOS.

- a) Análisis Cuantitativo de fósforo⁷¹-fosfomolibdato. teórico: 24% práctico: 23.2 %
- b) Análisis Cuantitativo de cloruros⁷¹-Volhard-. teórico: 37% práctico: 38.4 %

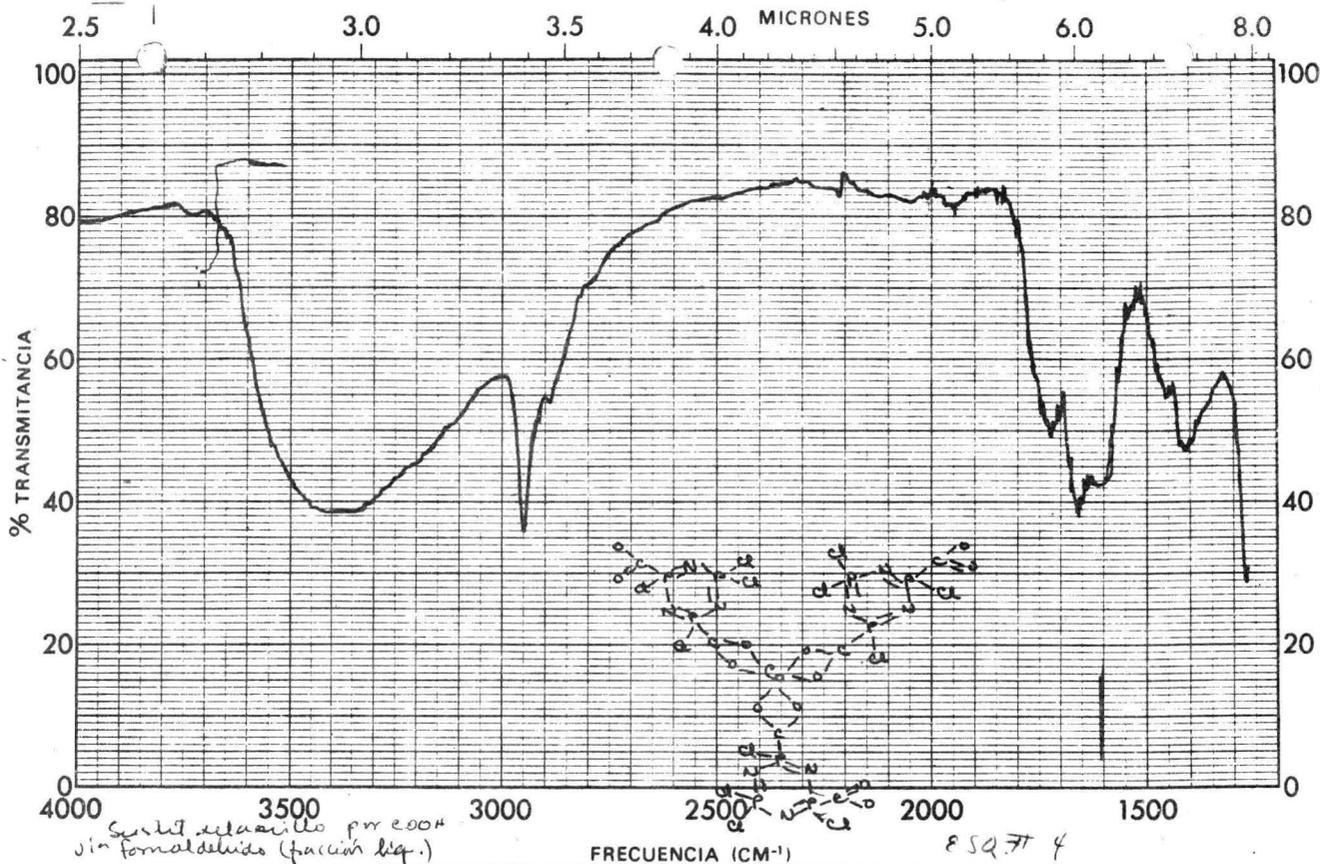
Los cálculos teóricos se hicieron en base a la estructura final supuesta para la sustancia obtenida.

IV.2.

MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS.

IV.2.1.

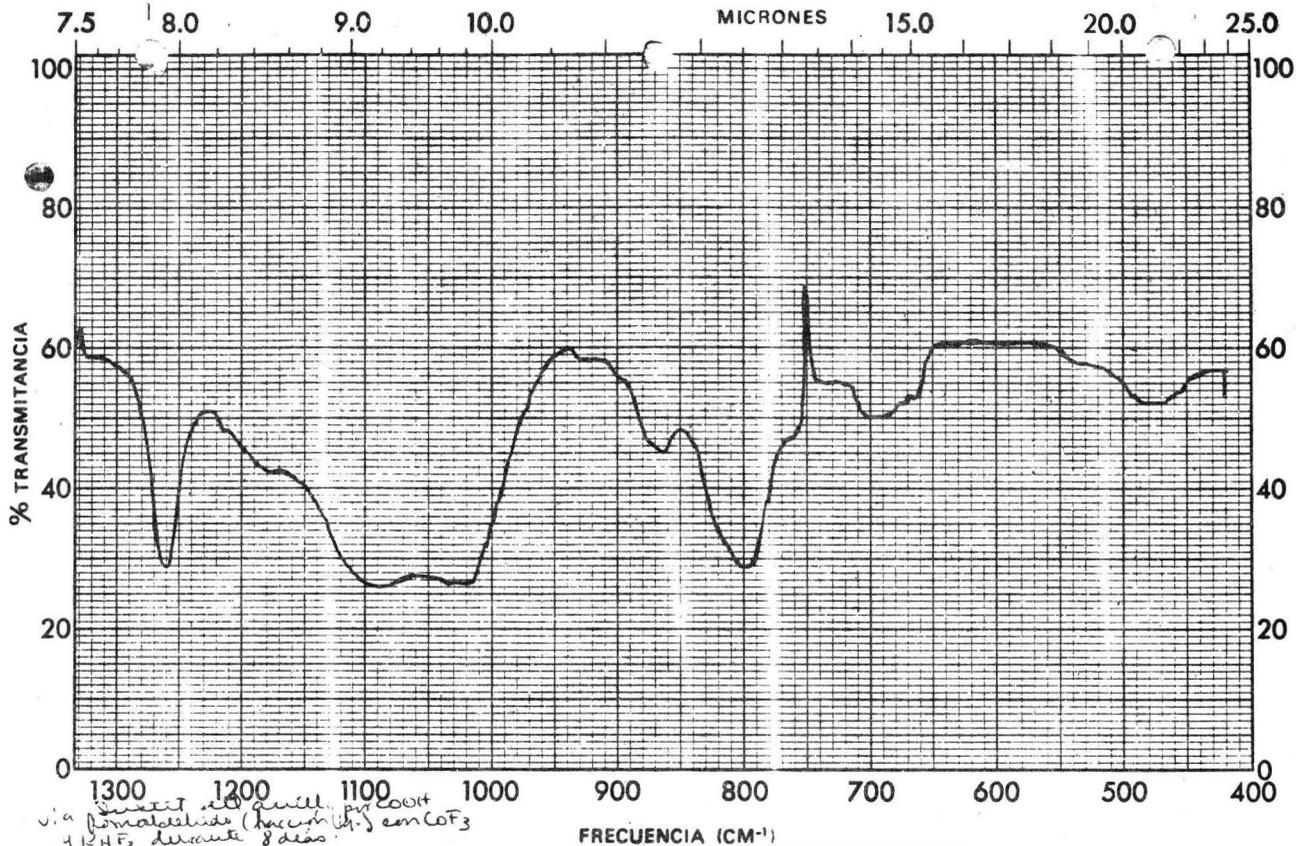
IR. Presenta bandas correspondientes a grupos carbonilos⁶⁹ y a fosfonitrilos^{5,58}. Esquema # 4. Las bandas principales del $(\text{NPCl}_2)_3$ se encuentran ligeramente corridas hacia la izquierda, debido a las propiedades paramagnéticas del cobalto.^{19,41}



Suslito de la acido por 200H
 sin formaldehido (facilita la q.)

ASE

| | | | | | | | |
|----------|---|------------------|-------|-----------------|-----------|----------|-----------|
| MUESTRA | con cat 3 y KHF ₂ durante 2 días | CURVA N° | 14853 | VEL. DE BARRIDO | Auto | OPERADOR | |
| | Sólido color azul soluble en | CONC. | — | RENDIJA | N | FECHA | 18-III-74 |
| ORIGEN | Espuma | ESPESOR DE CELDA | — | COMENTARIOS | p. de ... | | |
| SOLVENTE | | REFERENCIA | aim | | | | |



v.a. *sucesos en el acell. por COOH*
formalaldehido (hacia el H₂O) con COF₂
de HF₂ durante 8 dias.

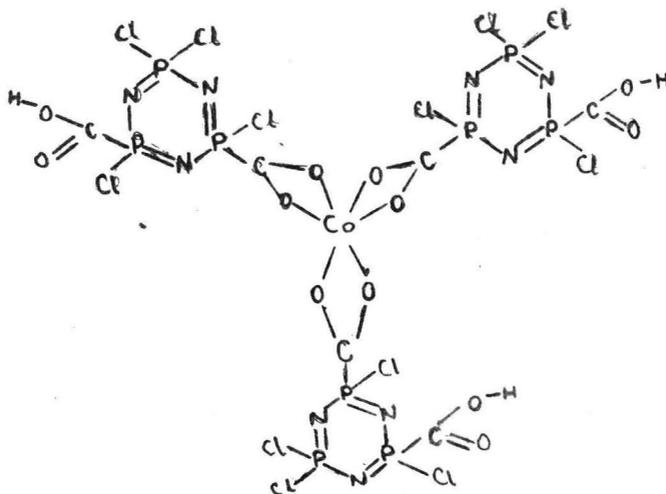


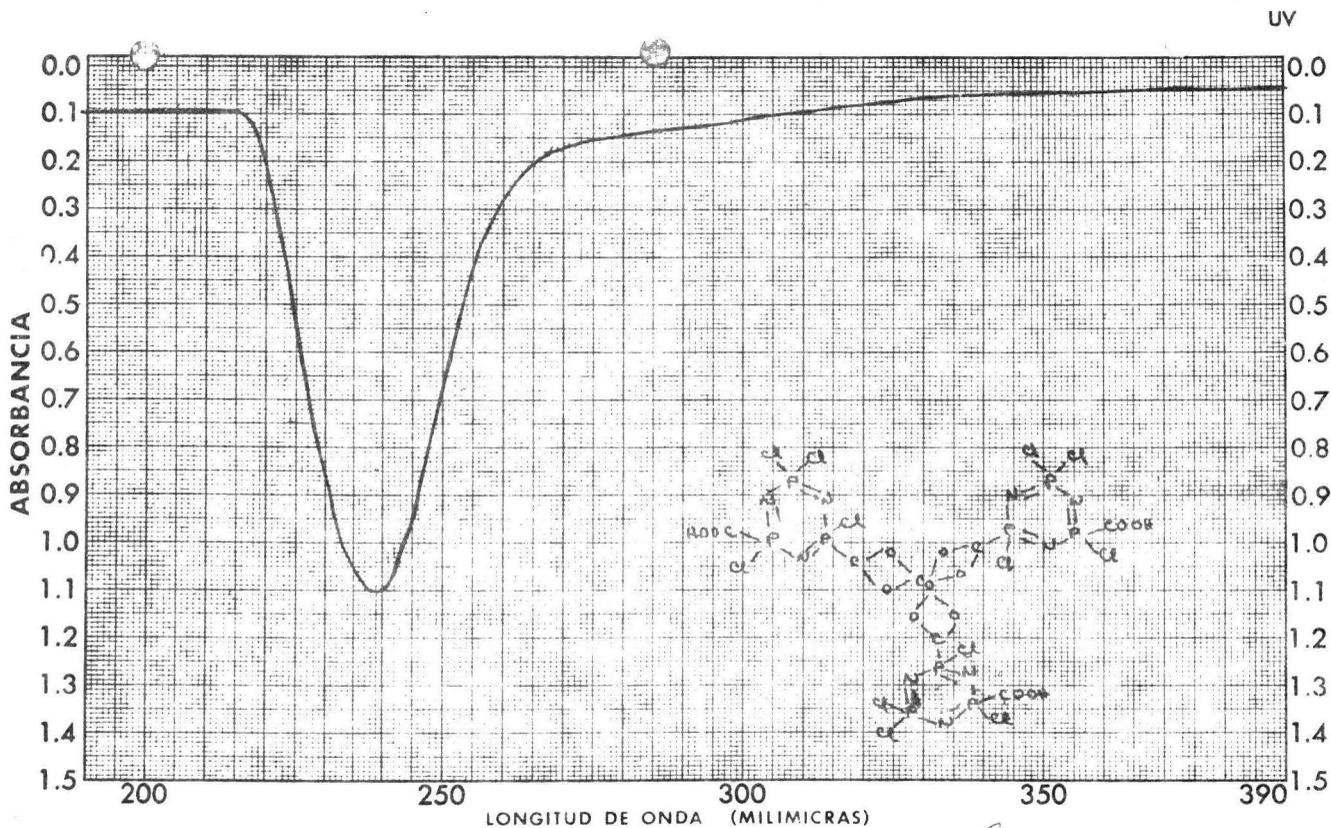
| | | | |
|--|------------------------|------------------------------|------------------------|
| MUESTRA <i>sólido azul en tetrahidrofurano</i> <i>de CO₂ azul.</i> | CURVA N° <i>14853</i> | VEL. DE BARRIDO <i>1000</i> | OPERADOR _____ |
| ORIGEN <i>D. Papanza</i> | CONC. _____ | RENDIJA <i>11</i> | FECHA <i>18-III-74</i> |
| SOLVENTE _____ | ESPESOR DE CELDA _____ | COMENTARIOS <i>gel. azul</i> | |
| | REFERENCIA <i>900</i> | | |

IV.2.2 U.V. Presenta la banda característica de los fosfazenos^{42,58,62} ligeramente corriña hacia la izquierda, por la misma causa mencionada para IR.- Esquema # 5

IV.2.3. R.M.N. Presenta también resultados correspondientes a protones equivalentes (uno o más), característicos de grupos carboxilos. Estas bandas también aparecen corridas hacia la izquierda como se puede apreciar en el esquema # 6.

Todos estos estudios, nos llevan a pensar que la sustancia en cuestión probablemente, tiene una estructura del tipo siguiente:





50

| | | | |
|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| MUESTRA <i>200 mg lit. de</i> | CURVA No. <i>1882</i> | VEL DE BARRIDO <i>10</i> | OPERADOR _____ |
| ORIGEN <i>Wetiva</i> | CONC _____ | RENDIJA <i>25</i> | FECHA <i>18-10-71</i> |
| SOLVENTE <i>distilado furano</i> | ESPESOR DE CELDA <i>1 cm</i> | COMENTARIOS _____ | |
| | REFERENCIA <i>distilado furano</i> | | |

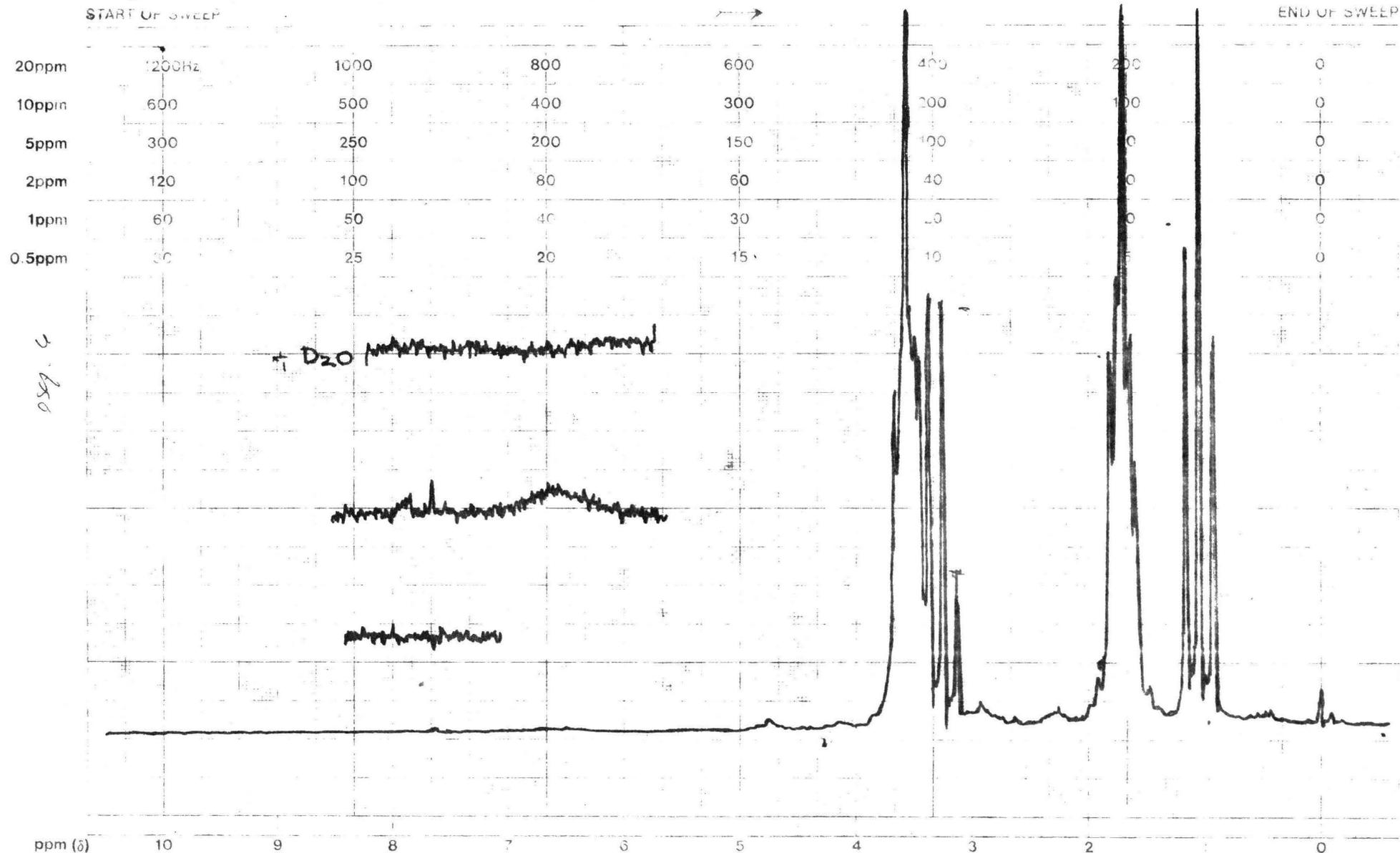
PRINTED IN U.S.A.

CHART NO. 350K11



varian instruments

palo alto, california



SPECTRUM AMPL. 1000

SWEEP TIME 5 min

SAMPLE: ClC(=O)C1CCCCC1

REMARKS: Marta

OPERATOR: Tini

FILTER 0.1 sec

SWEEP WIDTH 10 ppm or Hz

3- ClC(=O)C1CCCCC1

DATE 3-10-74

RF POWER 0.05 mW

END OF SWEEP — ppm or Hz

SOLVENT:

SPECTRUM NO. 145

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{COF}_3 \rightarrow$
ClC(=O)C1CCCCC1

EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER

Por otra parte, se realizaron estudios del mismo tipo, llevando aa cabo reacciones semejantes, uti lizando como materia prima, las cadenas lineales sobrantes de la purificación del hexacloro ciclo- trifosfazeno, obteniéndose resultados bastante - buenos en todas ellas y al fñnal del proceso, una sustancia tipo complejp muy similar a la estu-- diada en este trabajo; pero que por falta de tiem po no fue posible determinar su estructura proba- ble, sin embargo, esto abre una brecha para un es tudio posterior a fondo, sobre este tipo de sus- tancias.

V.

CONCLUSIONES.

- 1! Existen pruebas indirectas suficientes, para suponer que se logró sintetizar un compuesto equivalente al Reactivo de Grignard, en el cuál, el lugar del carbono estaba ocupado por fósforo.
2. Dicho compuesto, sirvió de intermediario para la sustitución del cloro por carboxilos en la molécula de ciclofosfazeno.
3. Con el fosfazeno sustituido, fue posible sintetizar un complejo de color azul intenso, que en la R.M.N. daba una señal correspondiente al hidrógeno ácido del carboxilo orgánico, aunque ligeramente desplazado; y en la espectroscopía de IR, presentaba las bandas correspondientes, tanto de carboxilo como de fosfonitrilos.
4. De estos datos, y de los análisis químicos, se puede proponer una estructura para el complejo obtenido -ver pág 31 -.
5. Tentativamente, se llevaron a cabo reacciones similares en fosfonitrilos lineales, las cuáles, dieron resultados positivos; mismos que solamente se consideran en el presente trabajo, como una sugerencia para continuar esta investigación.

VI.

B I B L I O G R A F I A .

1. ALBRIGHT and Wilson, Mfg. Ltd. U.S. Pat. -----
3 008 799 (1961).
2. ALBRIGHT and Wilson, Mfg. Ltd. Brit., Pats. --
905314 and 905315, (1962).
3. ALBRIGHT and Wilson, Mfg. Ltd. and Hooker Chem
Corp. Fr. Pat. 1 331 078 (1965).
4. ALLCOCK, H.R. and Ostrowski, P.C. Resultados
sin publicar. (1968).
5. ALLCOCK, H.R., Chem. Revs. 72, 4215, 1972.
6. ALLCOCK, H.R., Chem. Revs. 72, 315, 1972.
7. BASOLO, F y Johnson. Química de los compues---
tos de coordinación. Reverté, 1972.
8. BAKER, L.C.W. and Simmons, V. E., J. Amer. Chem
Soc., 81, 4744, 1969.
9. BECKE, G. and Lehr, W., Anorg. Allg. Chem. ---
327, (128), 1964.
10. BODE, H.Z. and Bach, H., Ber. 75-B, (215), 1942
11. BODE, H.Z., Butow K and Lienan, Cs., Ber. 81,
547, 1958.
12. BRANTON. G.R., et al, J. Chem. Soc., 151-A,-
1972.
13. BROCKWAY, L.O., and Bright, M., J. Chem. Soc.
65, 1551. 1943.
14. CALIFANO, S J., J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 484,

- 1962.
15. CALIFANO, S. and Ripamonti, A. J. Inorg. ----
Nucl. Chem. 24, (491), 1962
 16. CHAPMAN, A.C. and N.L. Paddock J Chem. Soc.
635. 1962.
 17. CHIVERS . and Paddock L.N. J. Chem. Soc. 11
A, 1687-9 (1969).
 18. COMPAGNIE FRANCAISE de Matiers Colorantes. Brit
Pat. 774 694 (1957): U.S. Pat. 2 782 133 (1957)
 19. COTTON and Wilkinson. Advanced Inorganici Chem
3th. Ed. Interscience Publishers. New York ---
1972.
 20. COXON G.E. and Sovebyd, B., J. Chem. Soc. 3012
1969.
 21. CRAIG, D.P., Chem. and Ind., 3, 1958.
 22. CRAIG, D.P., J. Chem. Soc., 997, 1959.
 23. CRAIG, D.P. et al, J. Chem. Soc. 2423. 1961!
 24. CRAIG, D.P. and Paddock L.N., J. Chem. Soc. --
4118. 1962.
 25. CRAIG, D.P. and Mitchell K.A.R., J. Chem. Soc.
4642, (1965).
 26. CRUICKSHANK, D.J.W., J. Chem. Soc., 5486, (1961)
 27. DAASH, D.W., J. Chem. Soc., 76, 3403, (1954).
 28. DAS, S.K., et al, J. Chem. Soc., A 616, (1970)
 29. DENNY, K. and Janouw, S., J. Inorg. Nucl. Chem
31, 1531, (1969).
 30. DEWAR, M.J.S. et al, J. Chem. Soc. 2423 (1960)

31. DURRANT and Durrant M., Introduction to Advanced Inorganic Chemistry. Longmans, Grain Britain, 1962.
32. EMSLEY, J. and Udy B.P, Chem. Commun, (1967).
33. EMSLEY, J. and Udy B.P., J. Chem. Soc., A,-- (1971).
34. FERGUSON, J.E., Stereochemistry and bonding in Inorganic Chem. Prentice Hall. New Jersey 1974.
35. Fiequelmont de, et al, Acad. Sci. Paris, 208, p. 1900, (1939).
36. FIEQUELMONT, A.L. de, et al Compt, rend. (1939)
40. GLUSHKOVA, M.A, ERSHOVA M. and Buslaev, A., -- Russ. J. Inorg. Chem. 10, 1060, (1965).
41. HAIDUCK, T., The Chemical Inorg. Ring Systems. Interscience, London, 1970.
42. JORGENSEN, K. Chr. Inorganic Complexes. Academic Press. London 1963.
43. JURINSKI, N.B. and de Maine, P.A.D., J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1591, (1965):
44. JURINSKI, N.B. et al, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 1571, (1965).
45. KOBAYASHI, E., J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sect. 70, 628, (1967).
46. LARSEN, M.E., Elementos de transición. Reverté 1972.
47. LAPPERT, M.F., and Srivostava G., J. Chem. --

- Soc. , 210, (1966).
48. LUND, G.L., Paddock, N.L., Proctor, E.J., and Searle T.H., J. Chem. Soc., London, 2542, == (1960).
 49. MADDOCK, Ebsworth and Sharpe.
New Pathways in Inorganic Chemistry.
Cambridge, Grain Britain, 1968.
 50. MITCHELL, K.A.R., J. Chem. Soc., (A), 2676, - (1968).
 51. MITCHELL, K.A.R., Can. J. Chem., 46, 3499, (1968).
 52. MITCHELL, K.A.R., J. Chem. Soc., (A), 3499, (1968).
 53. MITCHELL, K.A.R., Chem. Revs., 69, 157, 1969.
 54. MIGACHEV, T. and Stepanov, B.I., Russ. Inorg. Chem., 11, 429, (1966).
 55. MOELLER, T. and Kokalis, S.G., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1895, (1973).
 56. MOUREU, H. and Wetroff, G., Bull. Soc. Chim. 4, 918, 1938.
 57. MOUREU, H. and Kulkens, H.Z., Anorg. Chem. 238 189, (1938).
 58. NAKAMOTO Infrared Spectroscopy in Inorganic compounds. 1970.
 59. ORGEL, L.E., Introducción a la química de los metales de transición Reverté, México 1964.
 60. PADDOCK, L.N., Quart. Revs. 18, 168, (1964).

61. PADDOCK, L.N. and Searle M.T., *Advanced Inorg. Chem and Radiochem!* 1, 347. Academic Press, -- New York, (1959).
62. PANTEL, S. und Becke Gpering M. Sechs und --- achtgliedrige ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-chemie. Springer-Verlag Berlin (1969)
63. PEARSON, R., *J. of Chem. Ed.*, 38 (4), (1961).
64. PRATT, M.J. and Thorpe, G.R., *Adv. Inorg. Chem and Radiochem.* 12, 375, (1969).
65. SCHENCK, R. and Romer, G., *Chem. Ber*, 57-B, -- 1343, (1924).
66. SCHMULBACH, C.C., *Progress Inorg. Chem.* IV, 275. Interscience Publishers. New York 1962.
67. SCHMITZ-Dumont, O. and Kulkens H.Z., *Anorg. C Chem.*, 238, 189, (1938).
68. SHAW, A. et al. The Phosphazenes. *Chem Revs.* 3 (1961).
69. SILVERSTAIN Spectroscopy. 1970.
70. SOWERBY, D.B. and Adrietth, L.F. . *Ber.* 94, - 2670, (1961).
71. VOGEL, A. *Quantitative analysis in Inorganic - Chem.* 1970.
72. WILSON, A and Carrol, F.D., *Sci. J. Chem. Soc.* (A), 1450, (1971).
73. WHITEHEAD, M.A., *Cand. J. Chem.*, 1212, (1964).
74. WOOD, L.D. and Remeika, P.J. *J. Chem. Phys.* 46, 3595, (1967).